

SÉRIE A, N° 86.

N° D'ORDRE :

106.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Maurice FRÉJACQUES

Licencié ès-Sciences. Pharmacien de 1^{re} classe.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE
PAR CATALYSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 12 novembre 1920, devant la Commission d'Examen

MM. LE CHATELIER, *Président,*
LEDUC,
MATIGNON, *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1920

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Maurice FRÉJACQUES

Licencié ès-Sciences. Pharmacien de 1^{re} classe.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE
PAR CATALYSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le novembre 1920, devant la Commission d'Examen.



MM. LE CHATELIER, *Président.*
LEDUC, *Examineurs.*
MATIGNON, }

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1920

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	F. HOUSSAY, Professeur.	Zoologie.
Professeurs honoraires.	P. PUISEUX.	
	VÉLAIN.	
	BOUSSINESQ.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	E. PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anat., Physiol. compar.
	Gaston BONNIER.....	Botanique.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
Professeurs.....	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	Emile BOREL.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	H. ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	LEBESGUE.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	COTTON.....	Physique théor. et Physique céleste.
	N.....	Histologie.
	N.....	Mathématiques générales.
	LEDUC.....	Physique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.)
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres orga- nisés).
	N.....	Minéralogie.
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDES

SUR LA

SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE

PAR CATALYSE

INTRODUCTION.

La synthèse de l'ammoniaque par catalyse a déjà fait l'objet de nombreux travaux, comme on peut s'en rendre compte par la bibliographie donnée à la fin de ce travail; mais, lorsque des résultats susceptibles d'une application industrielle sont obtenus, ils ne parviennent à notre connaissance que sous forme de brevets, c'est-à-dire sans données précises.

Le but de cette étude était de trouver un catalyseur, déjà proposé ou non, susceptible d'être employé en pratique avec des rendements suffisamment élevés, de façon à pouvoir monter en France pendant la guerre, si le besoin s'en faisait sentir, la fabrication d'ammoniaque synthétique à partir des éléments.

Antérieurement, en 1913 et 1914, j'avais déjà étudié les azotures et hydrures des métaux alcalino-terreux et des terres rares, principalement en vue de la mise au point d'un procédé cyclique de formation de l'ammoniaque à l'aide de ces composés. Ces travaux feront l'objet de communications ultérieures. Les travaux exposés dans ce Mémoire, qui ne sont qu'une partie de ceux que j'ai effectués sur cette question, furent commencés en 1917 au laboratoire de Chimie minérale du Collège de France sous la direc-

tion de M. le Professeur Matignon, ils furent achevés à la fin de la même année et à cette époque nous avions la conviction que le fer réduit de l'oxyde fondu avec 2 pour 100 d'alumine, qui nous avait donné les meilleurs résultats, devait être le catalyseur employé dans les usines de la Badische Anilin und Soda Fabrick, les seules qui à cette époque produisaient de l'ammoniaque par catalyse sur une échelle vraiment industrielle.

Dans cette étude, j'ai laissé systématiquement de côté comme pratiquement inutilisables, les métaux trop rares comme ceux du groupe du platine, les métaux à point de fusion trop bas, comme le zinc, le plomb, etc. et les métaux décomposant l'eau en donnant des oxydes irréductibles par l'hydrogène dans les conditions de la synthèse. Ces derniers, en effet, nécessitent un mélange gazeux réactionnel parfaitement sec, ce qui est difficile et coûteux à réaliser industriellement. Une étude préliminaire rapide m'avait montré qu'aucun des corps restant après cette élimination n'étaient doués d'une activité catalytique suffisante, lorsqu'ils étaient pris séparément et préparés sans précaution spéciale.

Dans un premier travail, j'ai étudié l'action de ces divers corps groupés deux à deux, trois à trois, etc. On sait en effet que l'activité d'un mélange de catalyseurs est souvent plus grande que la somme de leurs activités respectives. Ces associations de catalyseurs furent étudiées d'abord à la pression atmosphérique; puis pour avoir des données sur l'effet de la présence ou de l'absence d'impuretés, j'ai essayé la meilleure de ces associations préparée de diverses façons, et avec l'adjonction de diverses impuretés. Enfin une étude sous pression fut faite avec le catalyseur le plus actif.

Dans un deuxième travail, j'ai étudié l'action du fer réduit de l'oxyde fondu seul ou avec différents adjuvants, d'abord à la pression atmosphérique et en prenant différents échantillons d'oxyde de fer, puis j'ai étudié l'effet de la présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux réactionnel. Des essais sous pressions furent ensuite effectués pour déterminer la proportion optima à employer du meilleur adjuvant trouvé; puis pour fixer la température optima et la vitesse de passage du gaz optima avec le meilleur catalyseur obtenu, enfin un essai de longue durée fut fait pour

me faire une idée sur la durée de vie du catalyseur. Ce travail fut complété par un examen métallographique de ces sortes de catalyseurs en vue d'obtenir une explication de leur activité. Pour terminer, quelques essais furent faits avec d'autres oxydes ou mélanges d'oxydes également fondus.

Ce deuxième travail m'ayant conduit à un catalyseur donnant toute satisfaction, je m'y suis provisoirement arrêté.

J'ai fait précéder cette étude de considérations théoriques qui m'ont paru indispensables pour la clarté de l'exposition et, entre autres, pour la compréhension de ce que l'on peut appeler le rendement *espace-temps* d'un catalyseur.

A la fin de cette Thèse je donne une bibliographie des principaux articles et brevets parus jusqu'en 1917. Cette bibliographie n'a pas la prétention d'être complète; mais j'ai cru faire œuvre utile, en donnant à cette place un extrait succinct des divers documents que j'avais rassemblés en vue de ce travail. (Au cours de l'exposé qui suit, les chiffres entre parenthèses renvoient aux numéros d'ordre de cette bibliographie.)

Je tiens à exprimer ici ma profonde reconnaissance à mon maître, M. le Professeur Camille Matignon, dont les conseils éclairés, joints à une connaissance parfaite de tout ce qui touche à la fixation de l'azote atmosphérique, m'ont été d'un si grand secours.

CHAPITRE I.

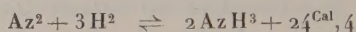
ÉTUDE THÉORIQUE DE LA RÉACTION.

Il est inutile de revenir sur l'intérêt considérable que présente la synthèse de l'ammoniaque: le problème, déjà à l'ordre du jour avant 1914, s'est posé avec plus d'acuité encore pendant la guerre et il domine maintenant l'œuvre de reconstitution qui s'impose à tous.

Depuis les premières expériences de Kuhlmann (8), la question a fait d'immenses progrès, et le nombre de chercheurs qui s'y sont attelés est considérable. Parmi tous ces travaux, les plus marquants sont ceux de Haber et de ses élèves; purement théoriques au début, alimentés par des discussions avec Nernst, ils

ont abouti, après les efforts de la Badische Anilin und Soda Fabrick, à la mise au point d'une nouvelle industrie, florissante en Allemagne, commençant aux États-Unis avec les tentatives de la General Chemical Co et sur le point de se développer en France et dans les autres pays. C'est un exemple frappant des rapports étroits qui existent entre la Chimie pure et la Chimie appliquée. Simple étude d'équilibre au début, puis industrie importante, la synthèse de l'ammoniaque a gardé comme marque de son origine l'avantage d'être la réaction la mieux étudiée et la mieux connue au point de vue physico-chimique. Il est absolument impossible d'aborder une étude sur cette question sans la faire précéder d'une étude théorique rapide.

1. ÉTUDE STATIQUE DE LA RÉACTION. — La réaction



est une réaction équilibrée comportant une seule phase gazeuse et deux constituants indépendants, l'azote et l'hydrogène. Elle forme donc un système trivariant, et, si nous prenons comme variable indépendante par exemple, la température, la pression totale du système, la composition du mélange gazeux réactionnel, et la teneur en ammoniaque en volume à l'équilibre, cette dernière variable est déterminée si l'on fixe les trois premières. La réaction se faisant avec dégagement de chaleur et contraction dans le sens de la formation de l'ammoniaque, la teneur en ammoniaque à l'équilibre sera d'autant plus grande que la température sera plus basse et la pression plus forte (lois de Van't Hoff et de Le Chatelier).

La loi d'action de masse nous permet, connaissant la constante d'équilibre à une température donnée, de calculer avec certitude la teneur en ammoniaque à l'équilibre pour cette température à n'importe quelle pression. De la relation

$$\frac{P \text{AzH}^3}{P^{\frac{1}{2}} \text{Az}^2 \times P^{\frac{3}{2}} \text{H}^2} = K$$

entre les pressions partielles des constituants on peut tirer la relation suivante entre les concentrations ou plus exactement entre

les teneurs en volume γ des constituants:

$$\frac{\gamma \text{Az H}^3}{\gamma^{\frac{1}{2}} \text{Az}^2 \times \gamma^{\frac{2}{3}} \text{H}^2} = \text{KP}$$

(P étant la pression totale).

En faisant

$$\gamma \text{Az H}^3 + \gamma \text{Az}^2 + \gamma \text{H}^2 = 1,$$

et en partant du mélange réactionnel théorique, c'est-à-dire en posant

$$\gamma \text{H}^2 = 3\gamma \text{Az}^2,$$

la teneur en ammoniacque à l'équilibre sera donnée par la relation

$$\overline{\gamma \text{Az H}^3}^2 - \left(2 + \frac{16}{3^{\frac{3}{2}} \text{KP}}\right) \gamma \text{Az H}^3 + 1 = 0,$$

relation dont une seulement des deux solutions possibles n'est pas absurde, à savoir la solution

$$(1) \quad \gamma \text{Az H}^3 = 1 + \frac{8 - 4 \sqrt{4 + 3^{\frac{3}{2}} \text{KP}}}{3^{\frac{3}{2}} \text{KP}}.$$

Pour les très petites teneurs en ammoniacque, on peut poser sans erreur notable

$$\gamma \text{Az}^2 + \gamma \text{H}^2 = 1,$$

et l'on aura

$$(2) \quad \gamma \text{Az H}^3 = \text{KP} \times \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \times \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Dans ce cas la teneur est proportionnelle à la pression.

La loi d'action de masse nous permet également de calculer, à une pression et à une température donnée, la teneur en ammoniacque à l'équilibre avec diverses compositions du mélange gazeux réactionnel.

On peut déterminer d'une façon générale l'allure de la courbe représentant les variations de la teneur en ammoniacque en fonction de la teneur en hydrogène du mélange réactionnel. Si l'on pose que la somme des teneurs en azote et en hydrogène de ce mélange est égale à 1, la relation précédente deviendra

$$\gamma \text{Az H}^3 = \text{KP} (\gamma \text{H}^2)^{\frac{3}{2}} (1 - \gamma \text{H}^2)^{\frac{1}{2}},$$

dont la dérivée

$$\frac{d\gamma \text{AzH}^3}{d\gamma \text{H}^2} = \frac{3}{2} \text{KP} (\gamma \text{H}^2)^{\frac{1}{2}} (1 - \gamma \text{H}^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \text{KP} \frac{(\gamma \text{H}^2)^{\frac{3}{2}}}{(1 - \gamma \text{H}^2)^{\frac{1}{2}}}$$

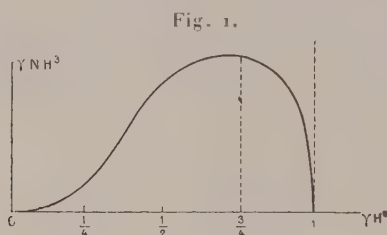
s'annule pour les valeurs de

$$\gamma \text{H}^2 = 0 \quad \text{et} \quad \gamma \text{H}^2 = \frac{3}{4}.$$

Pour

$$\gamma \text{H}^2 = 1, \quad \gamma \text{AzH}^3 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d\gamma \text{AzH}^3}{d\gamma \text{H}^2} = -\infty,$$

la courbe aura donc l'allure suivante :



Le mélange réactionnel optima est donc le mélange théorique 1^{vol} d'azote pour 3^{vol} d'hydrogène et si pour une raison quelconque ce mélange ne peut être obtenu exactement, il y a avantage à avoir un excès d'azote plutôt qu'un excès d'hydrogène, la chute de la partie gauche de la courbe étant moins rapide que celle de droite.

Haber et ses élèves ont entrepris une série d'études (38 à 44) qui nous donnent le moyen de calculer la constante d'équilibre, à n'importe quelle température.

D'après eux, la chaleur spécifique de la molécule d'ammoniaque à pression constante peut être représentée par la relation

$$C_{pw} = 8,62 + 0,0035 t + 5,1 \cdot 10^{-6} t^2 \text{ cal-g.}$$

Celle du mélange $\frac{1}{2}$ molécule de Az² et $\frac{3}{2}$ molécules de H² par

$$C_{pw} = 13,47 + 0,00082 t \text{ cal-g.}$$

Et la chaleur de formation à pression constante d'une molécule d'ammoniaque par

$$10950 + 4,85 t - 0,00093 t^2 - 1,7 \cdot 10^{-6} t^3 \text{ cal-g.}$$

(Dans ces trois relations, t est exprimé en degrés centigrades.)
Ces résultats, joints à ceux fournis par l'étude expérimentale de l'équilibre entre 500° et 1000° C., pour la détermination de la constante d'intégration, leur ont permis d'établir la relation suivante pour la constante d'équilibre:

$$(3) \quad \text{Log}(10) K = \text{Log}(10) \frac{P A z H^3}{P^{\frac{1}{2}} A z^2 \times P^{\frac{3}{2}} H^2} \\ = \frac{9591}{4,571 T} - \frac{4,98}{1,985} \text{Log}(10) T \\ - \frac{0,00046}{4,571} T + \frac{0,85 \cdot 10^{-6}}{4,571} T^2 + 2,1.$$

Ainsi que la relation approchée valable entre 500° et 1000° C., seulement

$$(4) \quad \text{Log}(10) \frac{P A z H^3}{P^{\frac{1}{2}} A z^2 \times P^{\frac{3}{2}} H^2} = \frac{13200}{4,571 T} - 6,134.$$

(Dans ces deux relations T est exprimé en degrés absolus.)
Les résultats obtenus à diverses températures et pressions calculés à l'aide des formules (1) et (3) sont résumés dans le Tableau suivant :

TABLEAU I.

T en degrés centigrades. — Log K.			Pour 100 d'ammoniaque à l'équilibre à			
			1 ^{atm.}	30 ^{atm.}	100 ^{atm.}	200 ^{atm.}
200	0,1807	0,66	15,3	67,6	80,6	85,8
300	1,1543	0,070	2,18	31,8	52,1	62,8
400	1,8608	0,0138	0,44	10,7	25,1	36,3
500	2,3983	0,0040	0,129	3,12	10,4	17,6
600	2,8211	0,00151	0,049	1,43	4,47	8,25
700	3,1621	0,00069	0,0223	0,66	2,14	4,11
800	3,4417	0,00036	0,0117	0,35	1,15	2,24
900	3,6736	0,000212	0,0069	0,21	0,68	1,34
1000	3,8679	0,000136	0,0044	0,13	0,44	0,87

L'extrapolation de la formule (3) au-dessus de 1000° conduit à l'existence d'un minimum dans la teneur en ammoniaque à l'équilibre à une atmosphère au voisinage de 2000° C. comme le montre le Tableau II calculé à l'aide des relations (2) et (3).

TABLEAU II.

T en degrés centigrades.	— Log K.	K.	Pour 100 d'ammoniaque à 1 ^{atm.}
1500	4,4509	0,000037	0,0011
2000	4,6659	0,0000215	0,0007
2500	4,6303	0,0000234	0,00076
3000	4,4144	0,0000385	0,00125

Le fait a été vérifié expérimentalement par Maxted (47), bien que les chiffres trouvés ne correspondent pas aux chiffres théoriques. Il est bon, toutefois, de faire toutes réserves sur les conséquences d'une extrapolation aussi lointaine; le renversement de l'équilibre est dû principalement au jeu du terme en T^2 , terme de correction dont la précision ne peut être très grande.

Ces données nous permettent de poser *a priori* les grandes lignes du problème, d'étudier d'avance l'influence des différentes variables.

Composition du mélange gazeux réactionnel optima. — La discussion précédente nous a montré que le mélange optima se trouvait être justement le mélange théorique, 1^{vol} d'azote pour 3^{vol} d'hydrogène. L'emploi d'un tel mélange présente encore un autre avantage : sa composition après réaction et après élimination de l'ammoniaque formée est restée la même; il peut donc resservir de nouveau, sans être modifié, jusqu'à combinaison totale. Ce n'est pas le cas pour tous les mélanges autres que le mélange théorique.

Température optima. — Un simple coup d'œil jeté sur le Tableau précédent montre tout l'intérêt qu'il y a à opérer à la plus basse température possible, et comme la réaction ne se passe pas d'elle-même aux températures moyennes, la recherche d'un catalyseur suffisamment actif s'impose en premier chef. C'est là principalement le but du travail que nous avons entrepris.

Lorsqu'on opère avec un catalyseur donné, et que l'on élève progressivement la température, deux facteurs interviennent en sens contraire sur la quantité d'ammoniaque formée pour un temps de contact déterminé, d'une part l'augmentation générale de la vitesse des réactions, d'autre part l'abaissement de la teneur en ammoniaque à l'équilibre. Il doit donc exister, pour un volume donné de chaque catalyseur, et pour chaque vitesse de passage du mélange gazeux réactionnel, une température optima.

Pression optima. — Rien ne s'oppose en théorie à l'existence d'un catalyseur suffisamment actif pour pouvoir être employé industriellement aux basses températures, au-dessous de 300°C . par exemple; mais jusqu'à présent nous n'en connaissons pas. Au-dessus de 300° , il ne peut être question d'opérer à la pression atmosphérique, et l'on est amené nécessairement à travailler sous pression. L'avantage en est d'autant plus grand que si la teneur en ammoniacque croît proportionnellement à la pression (tout au moins dans une certaine limite), l'énergie dépensée pour la compression ne croît que comme le logarithme de la pression. Mais ceci n'est plus vrai lorsque la teneur en ammoniacque devient élevée; le bénéfice d'une forte pression se fait moins sentir, et il existe même une pression optima que l'on peut calculer par avance.

Soit γ la concentration en ammoniacque à l'équilibre à diverses pressions qui nous est donné par la relation (1). En tenant compte de la contraction, le volume de gaz à comprimer pour obtenir γ^{m^3} d'ammoniacque, sera de $(1 + \gamma)^{m^3}$ du mélange : 1^{vol} d'azote, 3^{vol} d'hydrogène. En admettant dans une première approximation que la dépense d'énergie fût la même pour 1^{kg} de ce mélange que pour 1^{kg} d'air, la compression adiabatique de $(1 + \gamma)^{m^3}$ du mélange à la température ordinaire, soit 293° absolus, nécessitera une dépense de travail $\mathfrak{C}$:

$$\mathfrak{C} = (1 + \gamma) 0,381 \times 293 \times 71,6 (1 - P^{0,291}) \text{ kgm}$$

(1^{m³} du mélange pesant 0^{kg},381).

On peut par suite calculer la dépense de travail de compression par mètre cube d'ammoniacque formée à l'équilibre, à 600°C . par exemple, et à diverses pressions.

(Ce calcul très approché n'est fait, bien entendu, que pour démontrer l'existence d'une pression optima.)

Les résultats obtenus, rassemblés dans le Tableau III, montrent que pour un catalyseur fonctionnant à 600° , la pression optima est voisine de 2000^{atm} (1).

(1) Nous avons déjà développé ces considérations lorsque parurent les Notes de G. Claude sur l'emploi industriel des hyperpressions et leur application à la synthèse de l'ammoniacque (*C. R. Acad. Sc.*, t. 169, 1919, p. 649 et 1039) qui viennent confirmer notre raisonnement.

TABLEAU III.

P en atm.	γm^3 d'AzH ³ formé.	$\bar{C} 10^{-3}$ kgm dépensé pour la compression de $(1 + \gamma)m^3$ de Az ² + 3 H ² .	$\frac{\bar{C} 10^{-3}}{\gamma}$ kgm dépensé par m ³ de AzH ³ formé.
30	0,0143	17,26	1207
200	0,0825	31,78	385
500	0,1714	47,76	278
1000	0,2651	65,37	246
2000	0,3786	89,61	237
3000	0,4480	107,30	239
4000	0,5035	122,30	243

Il est bien évident que la pression optima sera d'autant plus faible que la température sera plus basse et l'on peut ainsi calculer par avance, après avoir déterminé expérimentalement la température optima de fonctionnement d'un catalyseur, la pression sous laquelle il serait préférable d'opérer.

Circulation continue. — En admettant que des opérations, sous des pressions de l'ordre de 1000^{atm} et à des températures supérieures à 500°, soient réalisables, on voit que, même dans ce cas, la réaction ne peut pas être complète; ainsi à 600°, sous 1000^{atm}, la teneur à l'équilibre n'est que de 26,5 pour 100 (1). On sera donc amené à opérer en circulation continue, le mélange gazeux réactionnel repassant sur le catalyseur après élimination de l'ammoniaque formée jusqu'à combinaison totale.

Ceci diminue un peu l'intérêt du calcul précédent qui n'en reste pas moins très intéressant pour des catalyseurs plus actifs fonctionnant à plus basse température.

Un dernier facteur reste à considérer; c'est le temps de contact entre le catalyseur et le mélange gazeux; c'est-à-dire la vitesse du mélange gazeux par unité de volume d'espace catalytique. Ceci nous amène à l'étude dynamique de la réaction.

2. ÉTUDE DYNAMIQUE DE LA RÉACTION : VITESSE OPTIMA. —

(1) La teneur expérimentale trouvée par Claude (*loc. cit.*) à 1000^{atm} et 600° est 29 pour 100. Étant donné que le chiffre théorique 26,5 a été obtenu par une extrapolation assez lointaine d'autres résultats expérimentaux, on voit que la concordance est assez satisfaisante.

La nécessité d'opérer à haute pression entraîne forcément l'obligation d'opérer avec des appareils de petites dimensions et par conséquent avec de petits espaces catalytiques. Le fait d'opérer en circulation continue diminue l'importance d'une teneur élevée en ammoniacque dans les gaz ayant réagi. Pour ces deux raisons, le facteur le plus intéressant à considérer sera le poids maximum d'ammoniacque formée par unité de temps et par unité de volume d'espace catalytique dans les conditions optima de fonctionnement. C'est ce que l'on peut appeler le « rendement espace-temps d'un catalyseur ». Dans les expériences qui suivent, ce rendement est exprimé suivant les cas en grammes ou en kilogrammes d'ammoniacque par heure et par litre de catalyseur.

Dans l'étude de chaque catalyseur, il faudra donc dresser une série de courbes donnant la valeur de ce rendement « espace-temps » à diverses températures, en fonction de la vitesse du mélange gazeux réactionnel définie par le volume de gaz passant par heure et par litre de catalyseur. L'expérience montre que chacune de ces courbes passe par un maximum. Il y a donc pour chaque température une vitesse optima, et pour chaque vitesse une température optima.

Nous appellerons par la suite, *vitesse et températures optima*, les vitesses et températures correspondant au maximum le plus élevé. Pour les faibles vitesses de gaz, le rendement espace-temps est plus élevé pour les températures un peu inférieures à la température optima que pour cette dernière, par suite de l'équilibre plus favorable et de la grande durée de contact.

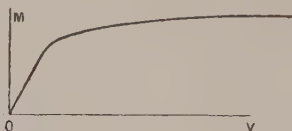
Il ne s'agit ici bien entendu que de vitesses optima théoriques; en pratique, d'autres considérations interviennent et il peut être plus avantageux d'opérer avec des vitesses plus faibles.

Il est bon de voir à quoi correspond théoriquement ce maximum expérimental. Sans rien préjuger d'avance sur le mécanisme de la catalyse, on voit que, la vitesse du courant gazeux V étant inversement proportionnelle au temps de contact t , le rendement espace-temps M étant proportionnel au produit de la vitesse du courant gazeux par la concentration x , enfin t étant une fonction plus ou moins compliquée de x , on aura

$$t = \frac{A}{V}, \quad M = BVx, \quad t = C f(x).$$

M s'annule pour $V = 0$ et $x = 0$; or pour $x = 0$, $t = 0$ et $V = +\infty$, il s'ensuit nécessairement que les courbes représentatives de M en fonction de V devraient avoir l'allure ci-dessous.

Fig. 2.



La courbe doit devenir asymptote à l'axe des V. Cette différence entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales tient vraisemblablement à ce que, pour les grandes vitesses de gaz, le catalyseur peut être refroidi par le mélange gazeux, les échanges de température n'ayant plus le temps de se faire convenablement; en outre, si le catalyseur n'est pas uniformément réparti, il peut se produire des sortes de cheminées dont l'effet doit se faire surtout sentir pour les grandes vitesses. Il ne faudrait donc pas attribuer trop d'importance à ces maxima expérimentaux qui ne sont pas entièrement caractéristiques d'un catalyseur, mais qui peuvent dépendre du type d'appareil employé et de la disposition du catalyseur à l'intérieur de ce dernier.

Si l'on veut faire une étude cinétique plus approfondie, on ne peut dans ce cas appliquer la relation fondamentale

$$\frac{dx}{dt} = K_1 c^{\frac{1}{2}} A z^2 \propto c^{\frac{1}{2}} H^2 - K_2 c A z H^3$$

qui n'est valable que pour les réactions homogènes, pour un catalyseur gazeux, par exemple. En fait, cette relation appliquée aux chiffres expérimentaux trouvés conduit pour K_1 à des valeurs croissant en sens inverse des valeurs du temps, ce qui montre bien que le mécanisme du phénomène est différent. La meilleure définition que l'on puisse donner d'un catalyseur est : un corps qui, sans changer les termes d'une réaction, en modifie la vitesse. Dans le cas du type de catalyseur qui nous occupe, la réaction est profondément modifiée dans son mécanisme même, car, vraisemblablement, la réaction homogène première doit être remplacée par deux ou plusieurs réactions hétérogènes entre les

gaz et le catalyseur. Les questions de surface et de tensions superficielles jouent un rôle important et la complexité du phénomène ne permet pas de déduire de ces considérations des relations concordant avec les chiffres expérimentaux trouvés.

CHAPITRE II.

DISPOSITIFS EMPLOYÉS DANS LA RECHERCHE D'UN CATALYSEUR.

Les considérations précédentes mettent en relief l'intérêt qu'il y a à chercher un catalyseur fonctionnant à la plus basse température possible. Cet intérêt est encore augmenté par le fait qu'au-dessus de 400° la résistance mécanique du fer diminue considérablement et que sous pression élevée et à chaud l'hydrogène décarbure l'acier et rend le fer poreux et friable. Ces phénomènes que l'on pouvait difficilement prévoir ont été en fait une des plus grosses difficultés à vaincre lors de la réalisation industrielle.

Parmi les catalyseurs sur lesquels la littérature nous donne quelques précisions, les deux plus actifs sont l'osmium et l'uranium (37). Ils pourraient tous deux être employés, au besoin, industriellement, s'ils ne présentaient pour le premier l'inconvénient d'être trop rare, pour le second l'inconvénient d'être sensible à l'humidité; la vapeur réagissant sur lui en donnant un oxyde irréductible par l'hydrogène. La dessiccation parfaite des gaz étant une opération délicate et coûteuse, pour qu'un catalyseur, altéré par la vapeur d'eau, soit utilisable pratiquement, il faudrait qu'il puisse fonctionner à très basse température, le volume de gaz à dessécher étant de ce fait considérablement diminué. Si on laisse alors de côté les éléments trop rares comme l'osmium, ou sensibles à l'eau comme l'uranium, le manganèse, etc.; ou à point de fusion trop bas comme le plomb, l'étain, etc., on se trouve limité aux métaux suivants: fer, nickel, cobalt, molybdène, tungstène, cuivre, argent et or, auxquels on peut ajouter à la rigueur le platine et le palladium. Dans une étude préliminaire, nous avons essayé à la pression atmosphérique chacun de ces métaux pris séparément et obtenus par

réduction dans l'hydrogène de leurs oxydes préparés sans précautions spéciales pour les six premiers; par réduction de leurs sels par le formol ou le formiate de soude sur de l'amianté pour les quatre derniers.

Aucun ne s'est montré suffisamment actif pour être employé en pratique.

Mais on sait que, parfois, l'association de plusieurs catalyseurs est douée d'une très grande activité que ne permet pas de prévoir les activités respectives des divers constituants. On sait également que l'état physique d'un catalyseur joue un très grand rôle, son état de division, sa texture poreuse ont une grande importance. En outre la présence ou l'absence d'impuretés même en petites quantités peut favoriser, ou diminuer, ou arrêter même complètement la catalyse. L'étude d'un catalyseur ou d'un mélange de catalyseur défini par sa nature chimique et son mode de préparation devrait donc comporter, outre la détermination des conditions de température, de pression et de vitesse du mélange gazeux optima, une étude sur sa pureté (par l'analyse spectroscopique), une étude sur son état physique (examen de la texture au microscope), et une étude sur sa durée de vie. Étant donné le peu d'idées directrices qui puissent guider dans la recherche d'un catalyseur, le seul moyen de conduire ce travail est d'en étudier le plus grand nombre possible et l'on voit, par les considérations qui précèdent, que le nombre des combinaisons réalisables est immense. Malheureusement, le matériel restreint, dont nous disposions, nous a obligé d'effectuer la majeure partie de ces essais à la pression atmosphérique, ce qui avait l'avantage de nous permettre d'introduire plusieurs tubes dans le même four et d'étudier ainsi plusieurs catalyseurs à la fois. Les essais sous pressions n'étaient effectués que sur les catalyseurs donnant les meilleurs résultats à la pression atmosphérique. Cette méthode, il est vrai, n'est pas absolument rigoureuse, il existe, comme nous le verrons plus loin, des catalyseurs très actifs à la pression atmosphérique et peu actifs sous pression; le contraire peut être également possible, mais cette méthode avait l'avantage de nous permettre de faire rapidement un choix parmi les nombreuses combinaisons que nous avions l'intention d'étudier.

1. ESSAIS A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE. — Le mélange réactionnel était obtenu en envoyant de l'azote, provenant d'un tube à gaz comprimé du commerce, dans une bombe jusqu'à ce que la pression soit de 20^{kg}, puis de la même façon de l'hydrogène commercial jusqu'à 80^{kg}. La composition du mélange gazeux (déterminée dans un appareil de Hempel, par combustion avec de l'air sur de l'amiante palladié pour l'hydrogène, par absorption par l'acide pyrogallique alcalin pour l'oxygène) oscillait entre les deux compositions limites suivantes :

	Pour 100.		
Oxygène.....	0,14	0,12	} en volume .
Hydrogène.....	72,20	75,71	
Azote (par différence).....	26,66	24,17	

L'azote employé était fourni par la Société l'Air liquide. La teneur en oxygène était déterminée avant de faire le mélange afin d'éviter tout accident. Nous avons trouvé, en effet, des tubes dans lesquels la proportion d'oxygène atteignait 8 pour 100; le plus souvent elle variait entre 0,05 et 0,3 pour 100. L'hydrogène était fourni par la Société l'Oxyhydrique française; c'était de l'hydrogène électrolytique.

La purification était faite par passage dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre contenant de la tournure de cuivre et un tampon d'amiante platinée. La dessiccation était obtenue à l'aide de quatre tubes de 0^m,50 de long et de 2^{cm},5 de diamètre remplis de chlorure de calcium fondu. Un tube de distribution muni de caoutchoucs et de pinces à vis permettait de répartir les gaz et de régler leur vitesse dans les tubes contenant le catalyseur. Ces tubes, de 1^{cm} de diamètre intérieur, au nombre de 3 ou 4 par four, étaient chauffés dans un four électrique à résistance de nichrome, la température était donnée par une pince de Le Chatelier placée entre les tubes, la soudure au niveau du catalyseur. La quantité de catalyseur employée était toujours assez faible, au plus 1^{cm}³, de façon à pouvoir obtenir des temps de contact assez courts sans augmenter par trop la vitesse du courant gazeux. Le catalyseur était placé entre deux tampons d'amiante et maintenu en place à l'aide d'un tube de verre venant buter contre le bouchon de sortie des gaz. L'amiante employée avait été préalablement lavée à l'eau régale bouillante,

puis à l'eau distillée et enfin calcinée au rouge. Le volume de l'espace catalytique était toujours soigneusement noté. La détermination du rendement espace-temps était faite en faisant barboter pendant 30 minutes le mélange gazeux dans un flacon laveur contenant une quantité connue d'acide sulfurique $\frac{n}{100}$ ou $\frac{n}{500}$; l'excès d'acide après expérience était titré à l'aide d'une solution correspondante de soude et avec l'iodéosine en solution éthérée comme indicateur. Pour mesurer la vitesse du courant gazeux, le flacon laveur était suivi d'un mesureur à tube capillaire. Ce mesureur comprenait un tube en U servant de manomètre et portant deux tubulures latérales pour l'arrivée et la sortie des gaz, les extrémités du tube en U étaient réunies à l'aide de mastic de Golaz par un tube capillaire courbé.

La vitesse du gaz dépend des dimensions du capillaire, de la différence de pression à ses deux extrémités, et du coefficient de viscosité du gaz. Ce dernier étant influencé notablement par la température, il est préférable de graduer chaque fois expérimentalement cet appareil avec le mélange gazeux employé et à la température de la salle en faisant attention à ce que cette température ne varie pas sensiblement au cours des expériences. Cette graduation est d'ailleurs très vite faite, car il y a proportionnalité simple entre les vitesses et les différences de pressions et trois déterminations seulement sont largement suffisantes. Les dimensions de l'échelle du mesureur ne permettaient pas de déterminer la vitesse du mélange gazeux de 0' à 30' à l'heure avec une approximation de plus de 100^{cm³}.

Exemple d'une détermination. — Le catalyseur employé était obtenu par réduction du molybdate de nickel. L'espace catalytique était de 0^{cm³},9; la quantité d'acide titré introduite dans le flacon laveur était de 25^{cm³} de SO⁴ H² $\frac{n}{100}$.

La température était de 520° C., la vitesse donnée par le mesureur était de 151,900. Après un passage de 30 minutes, il a fallu 5^{cm³},4 de soude $\frac{N}{100}$ pour neutraliser l'excès d'acide, soit 19^{cm³},6 de SO⁴ H² $\frac{N}{100}$, neutralisé par l'ammoniaque, ce qui cor-

respond par heure à une formation de $2 \times 19,6 \times \frac{0,17}{1000}$ g d'ammoniaque pour $0^{\text{cm}^3},9$ de catalyseur, soit $\frac{2 \times 19,6 \times 0,17}{0,9}$ g par litre; soit $7^{\text{g}},40$ de Az H^3 par heure et par litre de catalyseur; la vitesse du courant gazeux rapportée à 1^{l} de catalyseur étant de $\frac{15,900 \times 1000}{0,9}$ litres, soit $17^{\text{m}^3},580$ par heure.

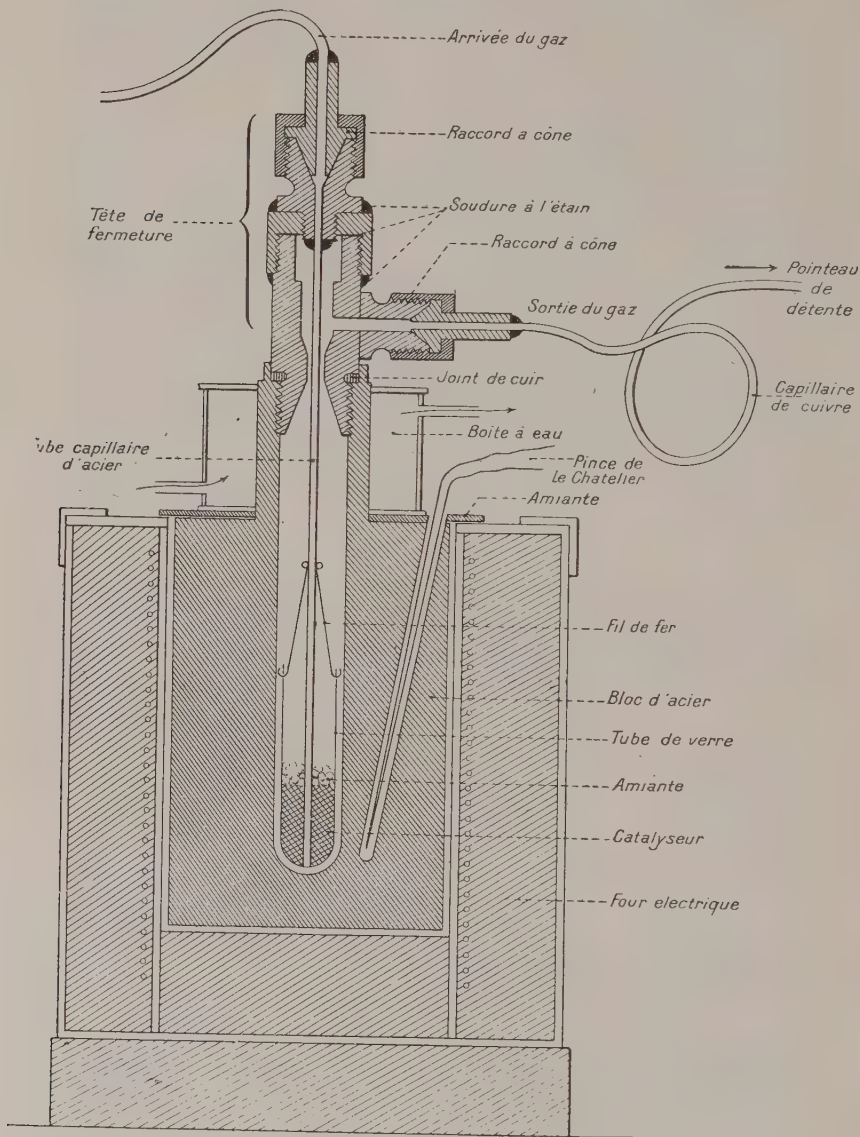
Dans tous ces essais à la pression atmosphérique, il est bon de faire passer d'abord de l'hydrogène seul sur le catalyseur et de vérifier s'il n'y a pas production d'ammoniaque. Il peut arriver, en effet, que le catalyseur renferme de l'azote combiné qui fausse les résultats. Ceci arrive par exemple lorsque l'on emploie de l'oxyde de nickel préparé par calcination du nitrate; les dernières traces d'acide azotique nécessitant une calcination prolongée pour être complètement éliminées. En outre, il est utile de faire fonctionner pendant un certain temps le catalyseur avant de procéder à des déterminations. Dans toutes les expériences suivantes, les déterminations ne furent faites qu'après une journée de fonctionnement.

2. ESSAIS SOUS PRESSION. — Le mélange gazeux était obtenu comme précédemment; dans ces conditions, il est difficile d'obtenir des pressions dépassant 100^{kg} avec des tubes du commerce chargés à 150^{kg} . La bombe était généralement chargée à 80^{atm} ; et après une journée entière de fonctionnement, la pression était tombée à 50^{atm} . C'est à cette pression que furent faites la plupart des déterminations.

Le mélange gazeux au sortir de la bombe passait dans un tube en acier sans soudure assez épais contenant de l'amiante palladié et chauffé à 350° - 400° C. dans un bain de sable. Plus tard, nous avons remplacé ce tube par un capillaire en acier réunissant directement la bombe à l'appareil suivant. Dans ce capillaire était introduit un fil de platine arrivant jusqu'au milieu du tube qui était chauffé à cet endroit au rouge sombre directement par un bec Bunsen à flamme étalée. La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène se fait aussi bien de cette façon qu'avec le tube à amiante palladiée, et ce dispositif présente sur l'autre, outre sa simplicité, l'avantage de perdre beaucoup moins rapidement son activité catalytique.

Ce tube était suivi d'un obus de 75 bourré de chlorure de cal-

Fig. 3.



cium fondu, portant en bas et latéralement un raccord à cône

pour l'arrivée des gaz et en haut et latéralement un autre raccord communiquant à un manomètre métallique de la maison Bourdon, gradué de 1^{atm} à 200^{atm} ; enfin sur le bouchon à vis fermant l'obus, un robinet pointeau communiquant avec le four à catalyse permettait d'isoler toute cette première partie de l'appareil. Le bouchon à vis était un simple bouchon à six pans fileté au pas de l'obus, avec un joint de plomb reposant sur le fond du logement de la fusée pour assurer l'étanchéité.

Le premier four à catalyse dont nous nous sommes servi était un tube d'acier très épais de 5^{cm} de diamètre extérieur et $1^{\text{cm}},5$ de diamètre intérieur fermé par deux bouchons à vis portant, l'un un raccord à cône, l'autre un pointeau de détente, « Le Rossignol ». Ce tube était chauffé extérieurement par un four électrique; les extrémités sortant du four étant refroidies par un serpentin de plomb parcouru par un courant d'eau.

Nous avons bientôt remplacé cet appareil par le four de la figure ci-contre, d'un maniement plus commode. Cet appareil, que nous avons construit nous-même, se compose d'un bloc d'acier cylindrique de 13^{cm} de haut et de 5^{cm} de diamètre, décollé au tour à sa partie supérieure sur 3^{cm} de haut et portant soudée à cet endroit une boîte à eau pour protéger les joints de la chaleur. Ce bloc est foré suivant son axe de façon à présenter une cavité de 1^{cm} de diamètre et de 11^{cm} de profondeur; une autre cavité analogue, mais de plus faible diamètre et percée en biais constitue le logement de la pince thermo-électrique. La tête de fermeture est constituée par le corps d'un ancien robinet pointeau hors d'usage, portant à la place de la tige du pointeau un raccord à cône muni d'un tube capillaire pénétrant jusqu'au fond de la cavité du four; le raccord latéral communique avec un pointeau de détente ordinaire. Le catalyseur est contenu dans un tube de verre fermé à une extrémité et fixé par un fil de fer au tube capillaire intérieur. On peut ainsi, en dévissant la tête de fermeture, sortir tout en même temps, examiner facilement les changements d'aspects du catalyseur, et le remplacer par un autre. La partie filetée dans laquelle est vissée la tête de fermeture porte un léger chanfrein; et un joint de cuir, en s'écrasant et en formant un bourrelet entre le chanfrein et le congé de la vis embase de la tête, assure l'étanchéité de l'appareil.

L'appareil est chauffé extérieurement par un petit four indépendant à résistance de nichrome de 12 ω environ. Des essais préliminaires montrèrent que la température était la même à l'intérieur du bloc d'acier et au fond de l'emplacement de la pince et qu'en outre on pouvait compter sur un espace de 2^{cm} de haut à partir du fond du logement du catalyseur dans lequel la température était constante. Les liaisons entre les diverses parties de l'appareil étaient faites avec du tube capillaire de cuivre. les raccords à cône et les pointeaux sortaient de la maison Legris ⁽¹⁾.

La détermination des rendements espace-temps était faite après détente comme dans les essais à la pression atmosphérique, avec toutefois cette différence que l'on mesurait le temps nécessaire au virage d'une quantité connue de $\text{SO}^1 \text{H}^2 \frac{n}{10}$ renfermant de l'orangé comme indicateur. Les résultats étaient traduits en kilogrammes d'ammoniaque par heure et par litre de catalyseur en fonction de la vitesse du mélange gazeux mesurée à la pression atmosphérique et ramenée à ce qu'elle serait pour 1^l de catalyseur.

Le volume de catalyseur employé était toujours de 0^{cm3},4. Les métaux employés comme catalyseur étaient préparés par réduction des oxydes dans l'hydrogène à la pression atmosphérique avant introduction dans le four à catalyse. Les déterminations n'étaient faites qu'après une journée de fonctionnement sous pression.

Cet appareil, facile à construire soi-même, s'est toujours très bien comporté; il permet d'obtenir facilement un courant gazeux sous pression de vitesse réglable, et peut en toute sécurité être employé jusqu'à 600° et 150^{atm}. Son seul défaut est de nécessiter une grosse dépense d'énergie électrique pour le chauffage (10 ampères sous 110 volts) par suite de la déperdition de chaleur au niveau de la boîte à eau.

(1) Depuis longtemps, on se sert couramment au laboratoire de M. le Professeur Matignon de ces raccords et de ces robinets pointeaux. D'un prix extrêmement modique (1^{fr},80 avant la guerre pour les pointeaux passage 5^{cm}), ils ont permis de construire toute une série d'appareils qui se sont toujours très bien comportés même sous des pressions atteignant 300^{atm}.

CHAPITRE III.

ESSAIS AVEC DES ASSOCIATIONS DE CATALYSEURS.

Parmi les métaux, auxquels je me suis limité d'après les considérations précédentes, à savoir: Pt, Pd, Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mo, Tu, les huit premiers, lorsqu'ils sont préparés sans précautions spéciales, ne donnent lieu à aucune production d'ammoniaque jusqu'à 700° C. Seuls le molybdène et le tungstène donnent des résultats, mais leur activité est trop faible pour être employée industriellement.

Nous avons d'abord étudié à la pression atmosphérique le molybdène et le tungstène seuls préparés par réduction de leur oxyde dans l'hydrogène, puis des métaux associés deux à deux, puis trois à trois, puis quatre à quatre. Le meilleur catalyseur obtenu fut ensuite l'objet d'une étude plus approfondie; nous en avons essayé différents échantillons; et nous avons étudié également l'effet de l'adjonction de petites quantités d'impuretés. Enfin des essais sous pressions furent faits avec le produit donnant les meilleurs résultats.

Nous donnerons d'abord le mode de préparation des catalyseurs employés et l'espace catalytique qu'ils occupaient; puis nous rassemblerons dans des tableaux les résultats numériques obtenus, qui seront également traduits dans des figures :

1. Essais avec diverses associations. — a. TUNGSTÈNE et MOLYBDÈNE SEULS. — *Tungstène.* — Le catalyseur était préparé par réduction de l'acide tungstique dans l'hydrogène. L'acide tungstique était obtenu en précipitant du tungstate d'ammoniaque, purifié par trois cristallisations successives, à l'aide d'acide azotique; le précipité étant ensuite lavé à l'acide azotique dilué et à l'eau distillée, puis séché et calciné au rouge. De 600° à 700°, il y a production de traces très légères d'ammoniaque mais en quantité trop faible pour se prêter à des déterminations.

Molybdène seul. — Il était préparé par réduction de l'acide molybdique dans l'hydrogène. L'acide molybdique était obtenu par calcination du molybdate d'ammoniaque purifié par trois

cristallisations successives, et était purifié lui-même par sublimation. Le tube à catalyse était chargé avec 1^g de Mo O_3 occupant un espace catalytique de 1^{cm}³ (voir Tableau IV).

b. ASSOCIATIONS DEUX PAR DEUX. — Platine et or. — Ce catalyseur était obtenu par calcination d'un mélange à molécules égales de chloro-aurate et de chloro-platinate d'ammoniaque. Jusqu'à 700°, ce mélange ne donne pas d'ammoniaque.

Platine et cuivre. — Le mélange était préparé par calcination d'un mélange de chloro-platinate d'ammoniaque et d'azotate de cuivre, suivie d'une réduction dans l'hydrogène. L'azotate de cuivre était préparé en électrolysant du sulfate de cuivre, purifié par cristallisation, avec des électrodes en platine et en dissolvant le cuivre déposé, dans de l'acide azotique. Jusqu'à 700°, ce mélange ne donne pas d'ammoniaque.

Fer et platine. — Ce catalyseur était préparé comme le précédent, mais avec de l'azotate de fer au lieu d'azotate de cuivre. Jusqu'à 700°, il ne donne pas d'ammoniaque.

Or et cuivre. — Il était préparé comme le mélange platine cuivre, mais avec du chloro-aurate d'ammoniaque. Il ne donne rien jusqu'à 700°.

Cuivre et nickel. — C'était un mélange à parties égales d'oxyde de cuivre et d'oxyde de nickel. L'oxyde de cuivre était préparé par calcination de l'azotate obtenu comme il est dit précédemment. L'oxyde de nickel était préparé de la façon suivante. Du chlorure de nickel du commerce, après élimination du cobalt par le nitrite de potasse et l'acide acétique, était purifié en passant par le chlorure de nickel ammoniacal; celui-ci était amené à l'état de chlorure anhydre par calcination à 400°; redissous dans de l'eau distillée et précipité par l'oxalate d'ammoniaque. Ce dernier après lavage et séchage était transformé en oxyde par calcination à l'air. Le mélange d'oxydes, après réduction par l'hydrogène, ne donne pas d'ammoniaque jusqu'à 700°.

Or et fer. — Ce catalyseur était constitué par une laque d'or dans le sesquioxyde de fer gélatineux, obtenue en réduisant le chlorure d'or par le chlorure ferreux en présence d'oxyde de fer. Ce ses-

quioxyde de fer pur était obtenu par précipitation du perchlorure par l'ammoniaque suivie d'un lavage par décantation. Le perchlorure était préparé en dissolvant du fer électrolytique dans de l'acide chlorhydrique, en faisant cristalliser le chlorure ferreux obtenu par saturation de la solution avec de l'acide chlorhydrique gazeux, essorant à la trompe, redissolvant les cristaux dans l'eau et peroxydant avec de l'acide azotique à chaud.

La laque réduite dans l'hydrogène ne donne rien jusqu'à 700°.

Argent et fer. — C'était une laque analogue à la précédente obtenue en réduisant de l'azotate d'argent ammoniacal par le formol en présence d'oxyde de fer gélatineux. L'azotate d'argent était obtenu par dissolution dans l'acide azotique d'argent fondu préparé par calcination d'un mélange de chlorure d'argent et de carbonate de soude. Cette laque, après réduction, ne donne pas d'hydrogène jusqu'à 700°.

Argent et nickel. — Le mélange était obtenu par calcination d'un mélange d'azotate d'argent et d'oxyde de nickel préparés tous deux, comme il est dit précédemment.

Tungstène et fer. — C'était un mélange à parties égales d'acide tungstique et d'oxyde de fer préparés comme précédemment. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},9$ (voir Tableau IV).

Molybdène et fer. — C'était du molybdate de fer, Fe^2O^3 , 4MoO_3 , $7\text{H}^2\text{O}$ obtenu en précipitant une solution de perchlorure de fer pur préparé comme précédemment par une quantité équivalente de molybdate d'ammoniaque. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},76$ (voir Tableau IV).

Tungstène et nickel. — C'était du tungstate de nickel obtenu par précipitation du chlorure de nickel pur par le tungstate d'ammoniaque.

L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},68$ (voir Tableau IV).

Molybdène et nickel. — C'était du molybdate de nickel obtenu par précipitation d'une solution de chlorure de nickel pur par une quantité équivalente de molybdate d'ammoniaque. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},9$.

Molybdène et cobalt. — Le catalyseur était préparé comme le précédent avec du chlorure de cobalt purifié en passant par le chlorure purpuréo-cobaltique; l'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},9$.

Molybdène et cuivre. — C'était du molybdate de cuivre, 4 Cu O , 3 Mo O_3 préparé par précipitation de l'azotate de cuivre par le molybdate d'ammoniaque.

L'espace catalytique était de $1^{\text{cm}^3},13$.

Molybdène et argent. — Il était préparé comme le précédent avec de l'azotate d'argent pur. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},95$.

Molybdène et platine. — C'était du plati-molybdate d'ammoniaque $8 \text{ Mo O}_3.2 \text{ Pt O}_3.3 (\text{Az H}^4)^2 \text{ O}$ obtenu en précipitant du chlorure de platine par du molybdate d'ammoniaque. Jusqu'à 700° , il n'y a pas production d'ammoniaque. Après réduction, le produit est extrêmement pyrophorique.

Molybdène et or. — Le catalyseur était préparé par calcination d'un mélange de $1^{\text{g}},25$ de molybdate d'ammoniaque et de $0^{\text{g}},25$ de trichlorure d'or. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},68$.

Tungstène et argent. — C'était du tungstate d'argent, obtenu en précipitant du tungstate d'ammoniaque par l'azotate d'argent. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},56$.

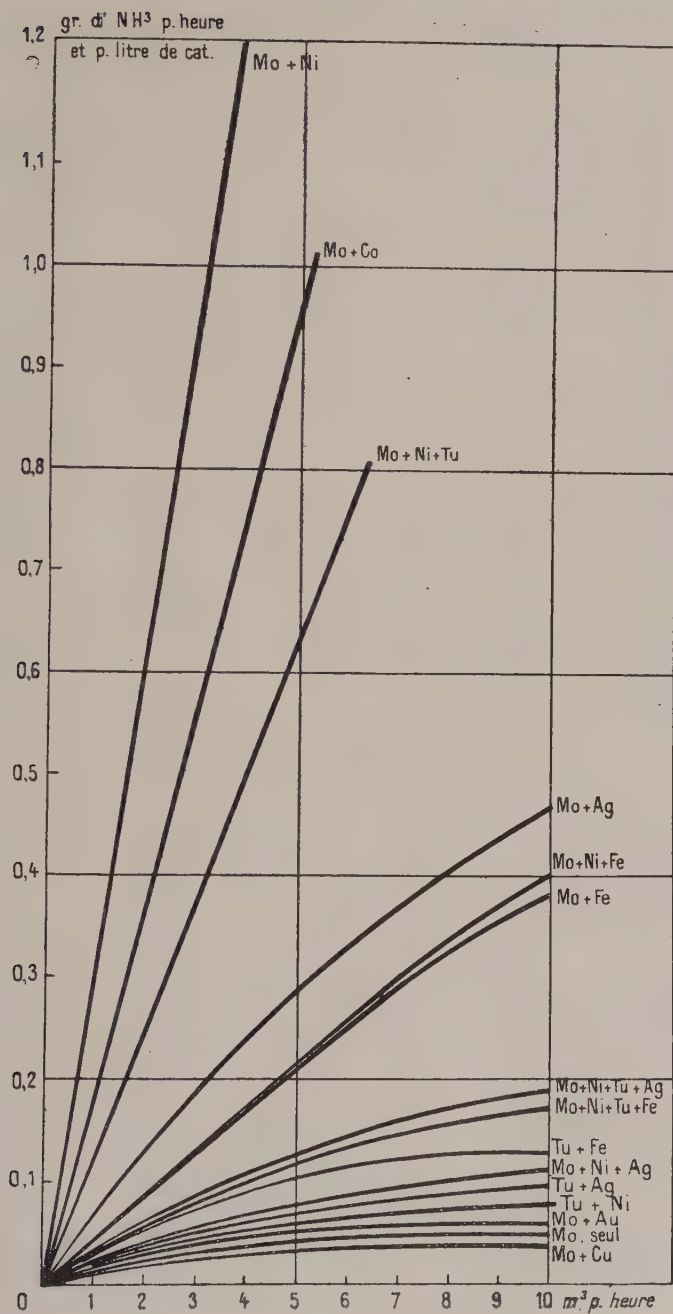
c. ASSOCIATIONS TROIS PAR TROIS ET QUATRE PAR QUATRE. — *Molybdène, nickel et tungstène.* — C'était un mélange de $0^{\text{g}},75$ de molybdate de nickel avec $0^{\text{g}},25$ d'acide tungstique. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},76$.

Molybdène, nickel et fer. — C'était un mélange à parties égales de molybdate de nickel et de molybdate de fer. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},9$.

Molybdène, nickel et platine. — Il était obtenu par calcination d'une pâte renfermant 1^{g} de molybdate de nickel, $0^{\text{g}},25$ de chlorure de platine, et $1^{\text{cm}^3},3$ de formiate d'ammoniaque. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},9$.

Molybdène, nickel et argent. — C'était un mélange à parties

Fig. 4.



égales de molybdate de nickel et de molybdate d'argent. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},9$.

Molybdène, nickel et palladium. — Le catalyseur était préparé comme le mélange de molybdène, nickel et platine avec $0^{\text{g}},25$ de chlorure de palladium. Jusqu'à 700° , il n'y a pas production d'ammoniaque.

Molybdène, nickel et or. — Il était préparé comme le précédent avec $0^{\text{g}},25$ de chlorure d'or. L'espace catalytique était de $1^{\text{cm}^3},13$.

Molybdène, tungstène, nickel et argent. — C'était un mélange à parties égales de molybdate de nickel et de tungstate d'argent. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},76$.

Molybdène, tungstène, nickel et fer. — C'était un mélange à parties égales de molybdate de nickel et de tungstate de fer. L'espace catalytique était de $0^{\text{cm}^3},9$.

TABLEAU IV.

Résultats numériques (voir figure 1).

	Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure.	$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{n}{500}$ neutralisé en 30 minutes.	Vitesse rapportée à 1^{l} de catalyseur en m^3 par heure.	AzH^3 par heure et par litre de catalyseur.
	$^{\circ}$	lit	cm^3	m^3	g
Mo seul ($1^{\text{cm}^3},47$)	550	2,700	0,4	1,830	0,009
	550	3,700	0,7	2,510	0,017
	580	3,000	0,8	2,040	0,019
	580	3,500	1,0	2,380	0,024
Tu + Fe ($0^{\text{cm}^3},9$)	550	3,800	1,7	4,200	0,0642
	550	2,500	0,6	2,760	0,0226
	580	3,600	2,2	3,310	0,0831
	580	3,400	2,1	3,760	0,0771
Mo + Fe ($0^{\text{cm}^3},76$)	550	1,600	1,8	2,100	0,080
	550	2,500	2,7	3,280	0,120
	580	3,200	3,9	4,200	0,174
	580	4,300	5,9	5,650	0,264
Tu + Ni ($0^{\text{cm}^3},68$)	550	1,500	0,3	2,200	0,014
	550	3,000	0,7	4,410	0,034
	580	1,300	0,6	1,910	0,029
	580	3,200	1,1	4,700	0,053

TABLEAU IV (suite).

Résultats numériques (voir figure 1).

	Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure.	SO ⁴ H ² $\frac{n}{500}$ neutralisé en 30 minutes.	Vitesse rapportée à 1 ^l de catalyseur en m ³ par heure.	AzH ³ par heure et par litre de catalyseur.
	°	lit	cm ³	m ³	g
Mo + Ni (0 cm ³ , 9)	550	2,500	10,3	2,760	0,389
	550	1,400	9,9	1,540	0,374
	580	3,800	35,7	4,200	1,348
	580	5,000	55,6	5,530	2,100
Mo + Co (1 cm ³ , 13)	520	3,400	57,6	3,760	2,179
	550	2,400	5,5	2,650	0,207
	550	4,600	11,0	5,080	0,415
	580	2,200	8,5	2,430	0,321
Mo + Cu (1 cm ³ , 13)	580	4,400	23,3	4,860	0,991
	490	3,400	4,5	3,760	0,170
	550	1,700	0,1	1,500	0,003
	550	5,300	0,25	4,690	0,0075
Mo + Ag (0 cm ³ , 95)	580	1,700	0,4	1,500	0,012
	580	4,300	0,9	3,800	0,027
	550	1,300	1,0	1,360	0,035
	550	5,00	3,8	5,260	0,135
Mo + Au (0 cm ³ , 68)	580	0,500	0,2	0,520	0,007
	580	2,200	4,3	2,310	0,153
	550	2,100	0,3	3,680	0,011
	580	1,500	0,9	2,200	0,034
Tu + Cu (0 cm ³ , 68)	580	5,900	1,4	8,670	0,053
	550	3,200	0,5	4,700	0,024
	550	2,400	0,4	3,520	0,019
	580	4,800	0,8	7,050	0,039
Tu + Ag (0 cm ³ , 56)	580	2,400	0,5	3,520	0,024
	530	2,600	0,5	4,520	0,028
	530	4,900	0,8	8,720	0,045
	580	2,000	0,9	3,560	0,051
Mo + Ni + Tu (0 cm ³ , 76)	580	4,500	1,7	8,010	0,096
	550	1,300	3,8	1,700	0,070
	560	3,200	7,3	4,190	0,330
	590	2,500	6,5	3,280	0,294
	590	4,400	16,5	5,780	0,748
	520	3,400	12,4	4,560	0,561

TABLEAU IV (suite).
Résultats numériques (voir figure 1).

	Température	Vitesse	SO ⁴ H ³ $\frac{n}{500}$	Vitesse rapportée à 1 ^l de catalyseur en m ³ par heure.	AzH ³ par heure et par litre de catalyseur.
	en degrés centig.	en litres par heure.	neutralisé en 30 minutes.		
		lit	cm ³	m ³	g
Mo + Ni + Fe (0cm ³ , 9)	530	2,800	1,5	3,090	0,056
	530	4,500	2,6	4,970	0,908
	580	2,300	2,8	2,550	0,105
	580	4,00	4,7	4,420	0,177
Mo + Ni + Ag (0cm ³ , 9)	530	1,800	0,7	1,990	0,026
	530	3,200	1,9	3,530	0,071
	580	1,600	1,4	1,760	0,053
	580	5,00	2,2	5,530	0,083
Mo + Ni + Pt	580	1,700	1,2	1,880	0,045
	580	3,400	2,6	3,760	0,098
Mo + Ni + Au	580	0,900	0,9	0,790	0,034
	580	2,600	2,8	2,300	0,105
Mo+Tu+Ni+Ag (0cm ³ , 76)	550	2,400	1,0	3,150	0,044
	550	4,600	1,9	6,040	0,086
	580	1,600	1,3	2,000	0,058
	580	3,200	2,4	4,190	0,108
Mo+Ni+Tu+Fe (0cm ³ , 9)	550	3,000	2,4	3,310	0,090
	580	2,700	2,8	2,980	0,105
	580	5,900	3,9	6,520	0,147

L'examen de la figure 1 résumant ces chiffres montre que les meilleurs résultats à la pression atmosphérique sont obtenus avec l'association molybdène-nickel. Ce catalyseur a été déjà revendiqué, entre autres, dans le brevet français n° 431-295 (65). Les mélanges contenant du tungstène sont moins actifs que les mélanges correspondants contenant du molybdène. Enfin les associations par trois ou par quatre donnent de moins bons résultats que celles par deux métaux seulement.

2. Essais avec divers échantillons de nickel-molybdène. — Il est nécessaire, étant données les considérations exposées plus haut, de faire des essais avec divers échantillons du catalyseur

en vue de voir le rôle que joue la pureté du produit. Ces essais portèrent sur quatre échantillons préparés de la façon suivante :

Premier échantillon. — Il était obtenu par précipitation du molybdate d'ammoniaque pur pour analyse de la maison Poulenc par de l'azotate de nickel pur de la même maison. Le précipité était lavé à l'eau distillée et calciné au rouge naissant en arrêtant la calcination dès qu'un peu d'acide molybdique commence à se volatiliser. Les essais furent faits avec 1^g du produit en poudre fine occupant un espace de 0^{cm³},9.

Deuxième échantillon. — Il était préparé comme le premier, mais avec les produits ordinaires du commerce. Les essais furent faits également avec 1^g de produit en poudre fine occupant le même espace que plus haut.

Troisième échantillon. — Nous étions parti du chlorure de nickel pur préparé comme il est dit dans le cas du mélange Cu + Ni et de molybdate d'ammoniaque purifié en passant par la chlorhydrine molybdique. Cette dernière avait été préparée à partir d'acide molybdique chauffé dans un courant d'acide chlorhydrique; après dissolution dans l'eau, et évaporation, le produit était repris par de l'ammoniaque et laissé cristalliser.

Le chlorure de nickel était précipité par une solution équivalente de molybdate, et le précipité après lavage était dissous à chaud dans de l'eau distillée, et laissé cristalliser par refroidissement. Les cristaux séchés à 120° étaient introduits dans le tube à catalyse sans calcination préalable. Ils renfermaient toujours de l'ammoniaque combinée. Les essais de catalyse ne furent faits qu'après réduction dans l'hydrogène à 560° jusqu'à ce que toute l'ammoniaque fût chassée. Le poids de catalyseur employé était de 1^g occupant un espace de 0^{cm³},9.

Quatrième échantillon. — Cet échantillon avait été préparé par voie sèche par calcination d'un mélange à molécules égales du chlorure de nickel pur et du molybdate d'ammoniaque pur employés dans la préparation de l'échantillon précédent. L'espace catalytique était de 0^{cm³},9 et le poids de catalyseur employé de 1^g.

Les résultats sont donnés dans le Tableau V et dans la figure 2.

Fig. 5.

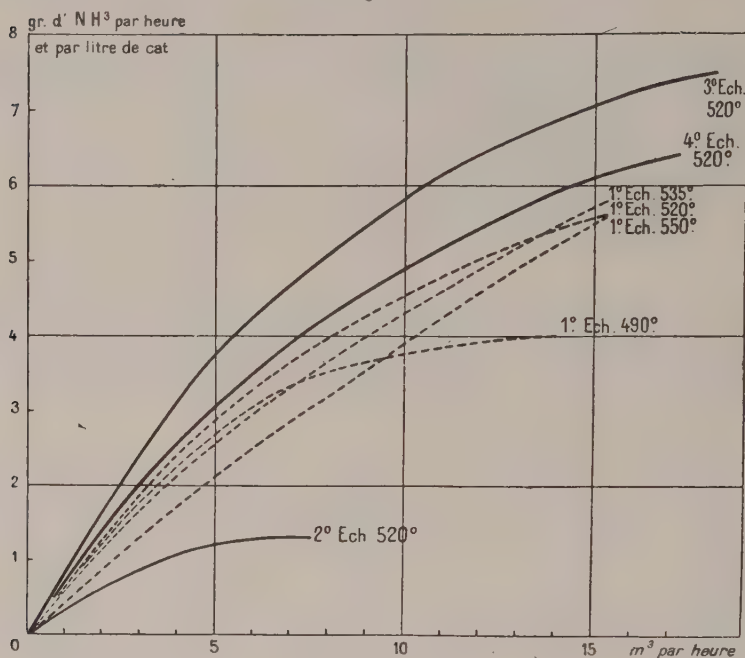


TABLEAU V.

Température en degrés centigr.	Vitesse en litres par heure.	$\text{SO}^3 \text{H}^2 \frac{n}{100}$ neutralisé en 30 minutes.	Vitesse rapportée à 1 ^r de catalyseur en m ³ par heure.	Az H^3 par heure et par litre. de catalyseur..
--------------------------------------	---------------------------------	--	---	--

Mo O⁴ Ni. Premier échantillon (0cm³, 9).

°	lit	cm ³	m ³	g
550	2,400	1,4	2,650	0,268
580	2,600	2,3	2,870	0,434
580	6,200	6,55	6,850	1,239
550	3,200	4,1	3,530	1,550
550	5,000	6,3	5,530	2,380
550	8,900	9,3	9,840	3,510
550	11,900	13,1	13,160	4,950
535	1,600	2,7	1,760	1,020
535	6,400	8,7	7,070	3,28
535	8,900	11,6	9,843	4,38

TABLEAU V (*suite*)

		Vitesse	
Température	$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{n}{100}$	rapportée à 1 ¹ -	Az H ³
en	neutralisé	de catalyseur	par heure
Vitesse en litres	en 30 minutes.	en m ³	et par litre
degrés centigr.	par heure.	par heure.	de catalyseur.

Mo O⁴Ni. Premier échantillon (0^{cm3},9) (*suite*).

°	lit	cm ³	m ³	g
520	4,000	6,9	4,420	2,60
520	5,600	9,6	6,190	3,62
520	8,600	11,2	9,510	4,23
520	12,800	14,4	14,150	5,43
520	5,600	9,1	6,190	3,43
520	8,600	11,2	9,510	4,23
520	11,800	13,6	13,050	5,13
490	6,400	8,8	7,070	3,32
490	7,400	9,0	8,180	3,40
490	11,900	10,6	3,160	4,00
490	2,000	3,8	2,210	1,43

Mo O⁴Ni. Deuxième échantillon (0^{cm3},9).

520	1,700	1,8	1,880	0,68
520	6,700	3,4	7,410	1,28
520	1,900	1,9	2,100	0,71
520	3,200	2,7	3,530	1,02
490	1,400	1,2	1,540	0,45
490	4,500	1,1	4,970	0,79
490	2,300	1,5	2,550	0,56

Mo O⁴Ni. Troisième échantillon (0^{cm3},9).

520	1,500	3,4	1,650	1,28
520	6,500	12,6	7,180	4,73
520	3,800	8,8	4,200	3,32
520	15,900	19,6	17,580	7,40
490	4,100	8,9	4,530	3,35
490	5,400	10,2	5,970	3,85
490	15,300	13,9	16,920	5,25
490	7,900	11,9	8,730	4,49
450	0,500	2,3	0,550	0,86
450	6,900	5,1	7,630	1,92
450	12,800	7,2	14,150	2,72
450	9,200	6,2	10,170	2,34

TABLEAU V (suite).

Température		$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{n}{100}$	Vitesse rapporté à 1 ^l de catalyseur	Hz H ³
en	Vitesse en litres	neutralisé	en m ³	par heure
degrés centigr.	par heure.	en 30 minutes.	par heure.	et par litre de catalyseur.

MoO³Ni. Quatrième échantillon (0cm³,9).

°	lit	cm ³	m ³	g
520	2,300	4,8	2,550	1,81
520	6,700	10,4	7,410	3,92
520	2,500	5,5	2,760	2,07
520	15,800	16,9	17,470	6,38
490	2,900	5,2	3,200	1,96
490	8,300	10,6	9,170	4,00
490	16,100	12,8	17,690	4,83
490	7,500	10,2	8,290	3,85
450	0,600	2,5	0,660	0,94
450	6,500	4,2	7,180	1,58
450	13,800	6,2	15,260	2,34
450	11,200	5,9	12,380	2,23

Ces résultats montrent que la pureté du produit joue un grand rôle dans l'activité du catalyseur. Les meilleurs résultats sont fournis par le troisième échantillon qui est le plus pur. L'examen des courbes du premier échantillon ne permet pas d'apprécier la température optima de fonctionnement qui sera déterminée par des essais sous pression. Par contre, elle met en évidence que pour les faibles vitesses les résultats sont meilleurs à 520° qu'à 535°, tandis que pour les vitesses plus grandes, il vaut mieux opérer à 535°. Il est possible que la courbe correspondant à 550°, arrive pour des vitesses encore plus fortes à dépasser celle de 535°.

3. INFLUENCE DE L'ADJONCTION D'IMPURETÉS. — Le molybdate employé dans cette troisième série d'essais était celui préparé par voie sèche (4^e échantillon). Les impuretés ajoutées furent les suivantes :

Mo-Ni + Th O². — C'était un mélange au mortier de 1^g de molybdate de nickel avec 0^g,25 de thorine pure du commerce. L'espace catalytique était de 0cm³,9.

Mo + Ni + 5 pour 100 Na OH. — 1^g de molybdate avait été imbibé avec 1^{cm³},5 d'une solution de Na OH à 3^g,33 par litre. Après évaporation et calcination, le produit fond au-dessous du rouge. La masse fondue et pulvérisée fut introduite ensuite dans le tube où elle occupait un espace de 0^{cm³},9.

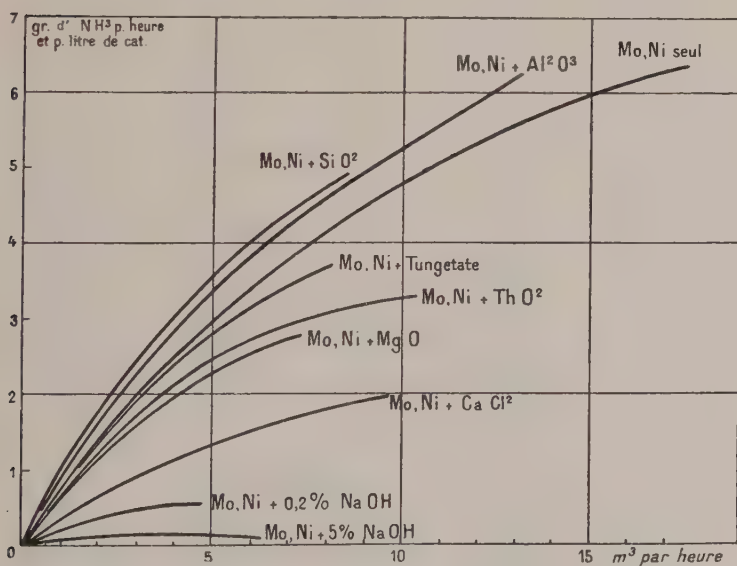
Mo-Ni + 1 pour 100 Na OH. — Il était préparé comme le précédent, mais avec 0^{cm³},5 de Na OH $\frac{n}{10}$. L'espace catalytique était de 0^{cm³},9.

Mo-Ni + 2 pour 100 Ca Cl². — Il était préparé comme les deux précédents, mais 0^{cm³},5 d'une solution de chlorure de calcium cristallisé à 8^g,4 pour 100. L'espace catalytique était de 0^{cm³},9.

Molybdate de nickel + tungstate de soude. — Il était préparé de la même façon avec 0^{cm³},5 d'une solution de tungstate de soude à 4 pour 100. L'espace catalytique était de 0^{cm³},9.

Mo-Ni + Si O². — C'était un mélange au mortier de 1^g de

Fig. 6



molybdate de nickel avec 0^g,1 de silice sèche préparée par le fluorure de silicium. L'espace catalytique était de 1^{cm³},20.

Mo-Ni + Mg O. — Le mélange était préparé comme le précédent avec 0^g,2 de magnésie pure du commerce. L'espace catalytique était de 1^{cm}³.

Mo-Ni + Al² O³. — Le mélange était préparé comme les deux précédents avec 0^g,10 d'alumine pure. L'espace catalytique était de 1^{cm}³.

Silico-molybdate de nickel. — Le produit était obtenu en précipitant une solution de silico-molybdate d'ammoniaque avec une solution de chlorure de nickel. L'espace catalytique était de 0^{cm}³,9.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau VI et la figure 3.

TABLEAU VI.

Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure.	SO ⁴ H ² $\frac{n}{100}$	Vitesse	Az H ³
		neutralisé en 30 minutes.	rapportée à 1 ^l de catalyseur en m ³ par heure.	par heure et par litre de catalyseur.

Mo Ni + Th O² (0^{cm}³,9).

°	lit	cm ³	m ³	g
535	2,700	3,5	2,980	1,32
535	5,900	6,7	6,520	2,53
520	2,100	4,2	2,320	1,58
520	4,300	6,4	4,750	2,41
520	5,500	7,2	6,080	2,72
520	6,800	7,9	7,520	2,98
520	4,100	6,2	4,530	2,34
520	5,400	7,1	5,970	2,68
520	9,300	8,6	10,280	3,25
490	1,500	2,8	1,650	1,05
450	5,900	6,75	6,520	2,53
490	4,700	5,9	5,190	2,23
490	1,500	2,9	1,650	1,09

Mo Ni + 5 pour 100 Na OH.

520	1,700	0,2	1,880	0,07
520	4,500	0,3	4,970	0,11
520	5,000	0,35	5,530	0,13

TABLEAU VI (suite).

Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure.	$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{n}{100}$ neutralisé en 30 minutes.	Vitesse rapportée à 1° de catalyseur en m^3 par heure.	AzH^3 par heure et par litre de catalyseur.
-------------------------------------	------------------------------------	--	---	--

Mo Ni + 0,2 pour 100 Na OH ($0\text{cm}^3, 9$).

$^{\circ}$	lit	cm^3	m^3	$^{\circ}$
520	1,700	0,95	1,880	0,35
520	2,900	1,3	3,200	0,49
520	3,900	1,5	4,310	0,56
490	2,300	0,9	2,550	0,34
490	3,100	1,3	3,420	0,49
490	4,500	1,4	4,970	0,53
490	1,700	0,7	1,880	0,26

Mo Ni + CaCl^2 ($0\text{cm}^3, 9$).

580	1,400	0,7	1,540	0,26
580	5,600	2,4	6,190	0,88
580	11,400	5,3	12,600	2,00
520	1,300	1,3	1,430	0,49
520	2,400	2,1	2,650	0,79
520	7,800	4,9	8,620	1,85

Mo Ni + Tungstate de soude ($0\text{cm}^3, 9$).

580	2,700	1,7	2,980	0,64
580	8,700	6,6	9,620	2,49
580	13,900	10,9	15,370	4,11
520	2,400	5,3	2,650	2,00
520	5,000	8,2	5,530	3,09
490	3,700	3,6	4,090	1,36
490	7,700	4,1	8,510	1,55
490	1,400	3,7	1,540	1,39

Mo Ni + SiO^2 ($1\text{cm}^3, 20$).

520	2,400	6,4	1,920	1,81
520	6,000	12,9	4,800	3,65
520	9,100	16,3	7,280	4,61
490	2,000	4,8	1,600	1,36
490	2,900	6,5	2,320	1,84
490	5,800	10,9	4,640	3,09

TABLEAU VI (*suite*).

Température en degrés centigr.	Vitesse en litres par heure.	$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{n}{100}$ neutralisé en 30 minutes.	Vitesse rapportée à 1 de catalyseur en m^3 par heure.	AzH^3 par heure et par litre. de catalyseur.
--------------------------------------	---------------------------------	---	--	--

$\text{MoNi} + \text{MgO} (1\text{ cm}^3, 3).$

$^{\circ}$	lit	cm^3	m^3	gr
520	2,400	3,8	2,350	1,292
520	6,800	7,6	6,680	2,58
520	13,200	11,3	12,970	3,84
490	2,600	2,8	2,550	0,932
490	9,500	4,8	9,330	1,63
490	13,500	4,6	13,270	1,56

$\text{MoNi} + \text{Al}^2\text{O}^3 (1\text{ cm}^3).$

520	1,700	4,5	1,670	1,43
520	6,200	11,4	6,090	3,87
520	13,600	17,6	13,360	5,98
490	3,400	6,3	3,340	2,14
490	6,600	10,2	6,480	3,47
490	8,400	11,4	8,250	3,87

Silico-molybdate de nickel.

520	3,500	0,5	3,860	0,19
520	9,300	0,7	10,280	0,26
520	7,600	0,6	8,400	0,22

On voit que la présence d'impuretés diminue considérablement l'activité du catalyseur surtout lorsque ces dernières ont un caractère basique. La silice ou l'alumine, toutefois, augmentent au contraire légèrement l'activité, ce qui est intéressant à savoir si l'on veut mettre le catalyseur sur un support poreux qui pourra être sans danger une terre poreuse à base de kaolin.

4. **Essais sous pression.** — Le mélange de Mo-Ni employé était obtenu par réduction préalable dans l'hydrogène à la pression atmosphérique du molybdate de nickel par voie sèche (4^e échantillon). Le catalyseur en poudre fine occupait un espace de $0\text{ cm}^3,4$. Tous ces essais furent faits à 50^{atm} et à diverses températures.

Les résultats sont résumés dans le Tableau VII et la figure 4.

Fig. 7.

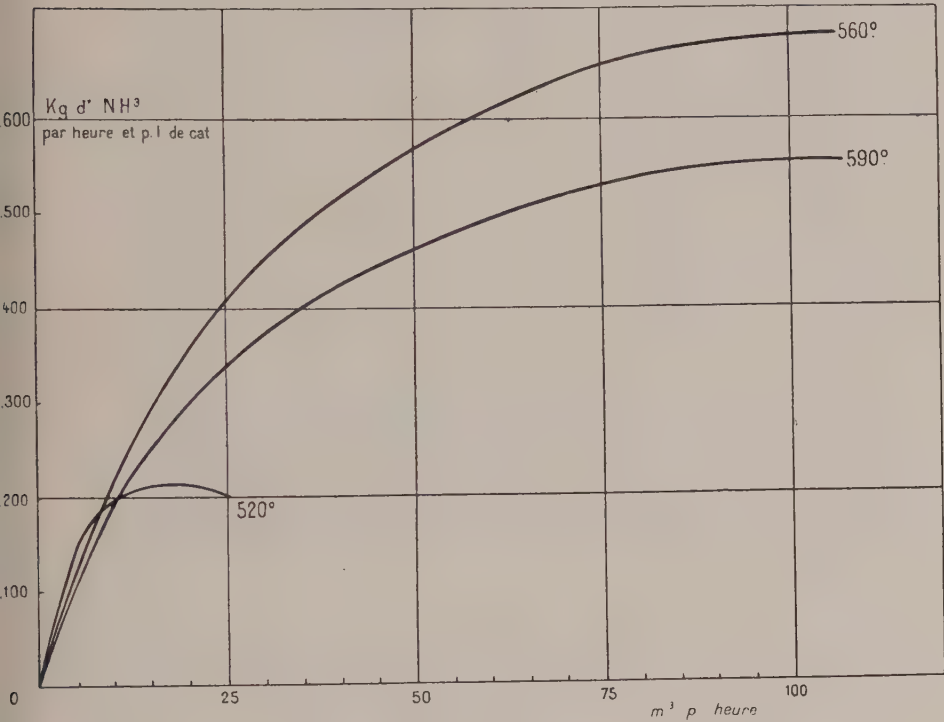


TABLEAU VII.

Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure mesurée à 1 ^{atm} .	Temps nécessaire au virage de 10cm ³ $\frac{n}{10}$.	Vitesse rapportée à 1 ^l de catalyseur en m ³ par heure mesurée à 1 ^{at} .	Az H ³ par heure et par litre de catalyseur.
560°	5,800	8',40"	14,5	0,290
560	15,400	5	38,5	0,510
560	35,800	3,50	73,39	0,660
560	21,100	4,30	52,7	0,570
560	42,300	3,45	105,7	0,680
560	3,200	13,40	8,0	0,180
520	4,600	12,30	11,5	0,204
520	4,600	12,30	11,5	0,204
520	2,400	16	6,0	0,160

TABLEAU VII (*suite*).

Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure mesurée à 1 ^{atm}	Temps nécessaire au virage de 10 ^{cm} $\frac{n}{10}$	Vitesse	
			rapportée à 1 ^l de catalyseur en m ³ par heure mesurée à 1 ^{at}	Az H ³ par heure et par litre de catalyseur.
^o	lit	' "	m ³	kg
520	10,00	12,40	25,0	0,201
590	3,800	14,15	9,5	0,192
590	13,800	6,25	34,5	0,397
590	24,600	5,7	61,5	0,498
590	25,400	5,0	63,5	0,510
590	37,000	4,40	92,5	0,546
590	42,200	4,35	105,5	0,556

Dans les essais à 560° et 590°, la vitesse optima n'a pas été atteinte. La courbe de 520° montre très nettement l'allure générale de ces courbes et l'existence d'un maximum. La température optima doit être comprise entre 560° et 590°. Le catalyseur pourrait être à la rigueur employé industriellement, bien qu'il ne donne pas toute satisfaction.

CHAPITRE IV.

ESSAIS AVEC LE FER RÉDUIT DE L'OXYDE FONDU.

Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, il reste encore un vaste champ ouvert au chercheur; c'est l'étude de catalyseurs de textures différentes; tel métal doué de peu d'activité sous une forme peut au contraire être très actif sous une autre. Dans cet ordre d'idées, nos essais ont porté principalement sur le fer, qui a déjà fait l'objet d'un grand nombre de brevets. La Badische Anilin und Soda Fabrick a revendiqué, entre autres, l'emploi comme catalyseur du fer réduit de l'oxyde fondu soit seul, soit avec de petites quantités d'impuretés. Dans ces conditions, le fer donnerait de très bons résultats. Le rôle de la fusion peut s'expliquer en admettant que la présence dans le catalyseur de certains corps agissant comme poisons de contact, même à dose minime paralyse plus ou moins son action et que ces corps,

dont la plupart donnent des oxydes volatils (comme par exemple le soufre, le phosphore et l'arsenic) sont éliminés au moment de la fusion. Le rôle de la fusion peut également s'expliquer par une modification dans la texture du catalyseur; lorsqu'on réduit dans l'hydrogène du sesquioxyde de fer gélatineux, simplement séché et calciné au-dessous de son point de fusion, on remarque que le produit se tasse, s'agglomère et diminue de volume; après fusion, au contraire, la réduction produit une contraction beaucoup moins forte et la porosité des grains obtenus doit être différente dans les deux cas. L'adjonction de certaines impuretés irréductibles dans l'hydrogène qui se combinent ou se dissolvent dans l'oxyde au moment de la fusion diminue ou même supprime complètement cette contraction.

Nous avons fait, d'abord des essais à la pression atmosphérique avec divers échantillons et divers adjuvants, puis des essais sous pressions pour déterminer la proportion d'adjuvant donnant les meilleurs résultats et pour fixer les conditions de température et de vitesse de courant gazeux optima.

Pour fondre l'oxyde, nous avons d'abord employé des creusets de magnésie, ou l'alundum chauffés au chalumeau oxhydrique, mais ces creusets sont attaqués par l'oxyde fondu, et il était à craindre que de nombreuses impuretés se dissolvent dans le produit et faussent les résultats; nous verrons plus loin que, tout au moins pour des creusets de petites dimensions, cette crainte n'était pas vaine. Nous nous sommes arrêté finalement à la méthode suivante. L'oxyde, après adjonction d'impuretés déterminées, s'il y a lieu, était broyé au mortier avec un peu d'eau de façon à obtenir une masse plastique assez consistante pour être roulée en petites baguettes. Ces dernières, après dessiccation à 100°, étaient fondues, comme un bâton de cire, dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique fonctionnant avec un excès d'oxygène (ce que l'on apprécie facilement à l'aspect de la flamme). Les gouttelettes d'oxyde étaient reçues soit dans une capsule de silice fondue remplie d'eau distillée, soit sur une plaque d'acier poli. L'activité du catalyseur est la même que l'on reçoive le produit dans l'eau ou sur une plaque. Dans tous les essais suivants, la masse fondue était concassée en petits grains de la grosseur d'une tête d'épingle.

1. Essais à la pression atmosphérique. — a. Essais avec divers échantillons d'oxyde et divers adjuvants. — Les échantillons d'oxyde de fer employés furent les suivants :

- 1^o Sesquioxyle de fer ordinaire du commerce;
- 2^o Sesquioxyle de fer pur précipité du chlorure commercial;
- 3^o Oxyde de fer provenant de la calcination de l'oxalate ferreux.

L'oxalate avait été préparé par précipitation par l'oxalate d'ammoniaque d'une solution de sulfate de fer purifié par deux cristallisations successives;

4^o Sesquioxyle de fer pur préparé par nous-même à partir du fer électrolytique comme il est dit page 22 pour la préparation du catalyseur (or-fer).

Nous avons d'abord étudié le quatrième échantillon fondu seul, puis avec 3 pour 100 de différents adjuvants : Ca O, Mg O, Na² O, Si O², Al² O³, Th O², V² O⁵, Ti O², kaolin, et aluminate de soude.

Puis nous avons étudié chacun des trois autres échantillons fondus seuls et fondus avec 3 pour 100 du meilleur adjuvant trouvé.

Enfin nous avons essayé des minerais de fer naturels fondus seuls.

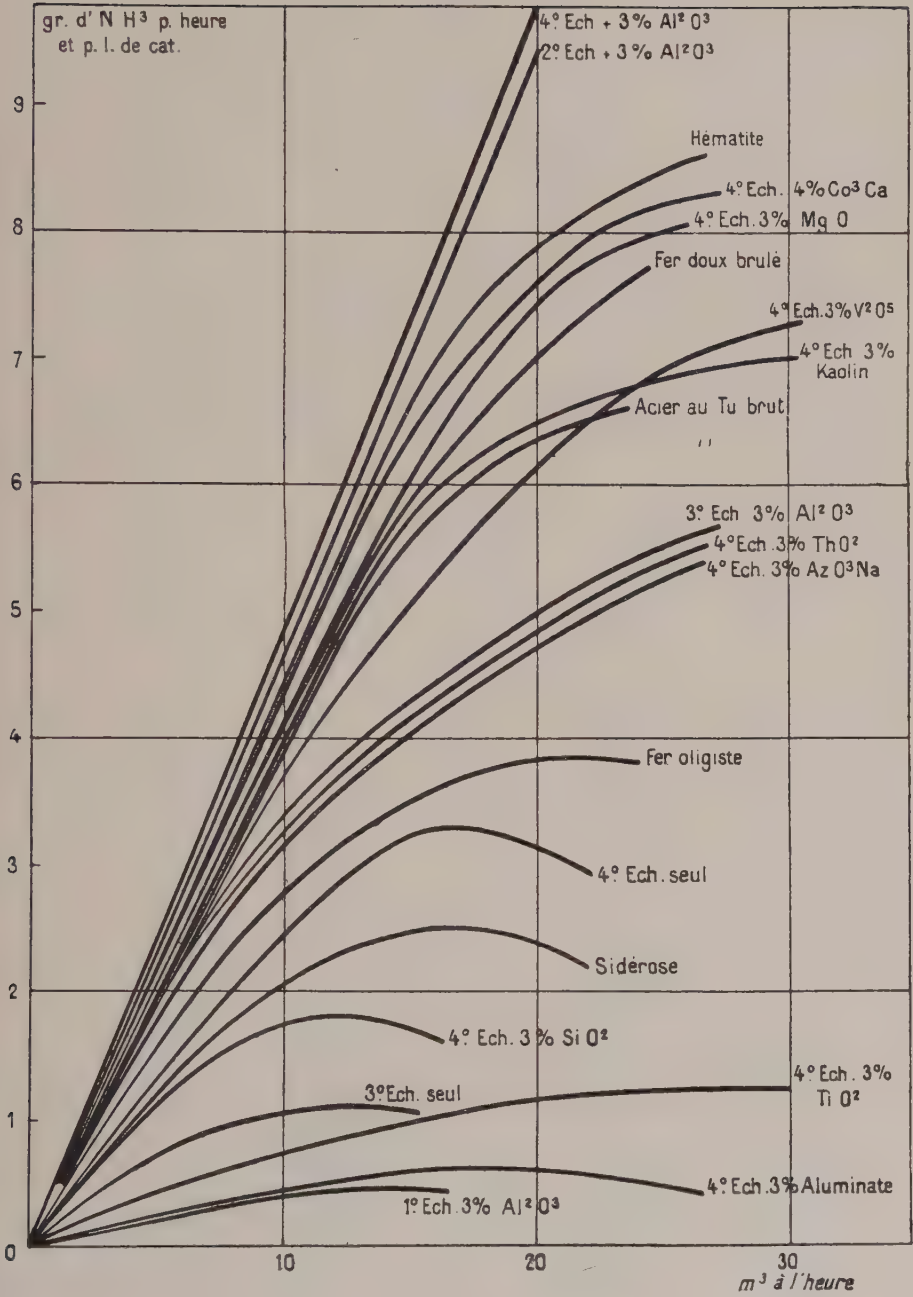
1^o Un échantillon de fer oligiste d'Algérie trié à la main en ne prenant que les parties nettement cristallisées. Sa composition était :

	Pour 100.		Pour 100.
Perte par calcination..	0,16	Si O ²	0,187
Fe ² O ³	97,12	Mg O.....	} Traces
Al ² O ³	0,209	Ca O.....	
		Mn.....	

2^o Un échantillon d'hématite rouge de Bilbao, dont on ne prit que les morceaux exempts de veines blanches. Sa composition était :

	Pour 100.		Pour 100.
Perte par calcination..	7,9	Al ² O ³	2,32
Fe ² O ³	79,8	Ca O.....	0,71
Si O ²	6,95	Mn O ²	0,95

Fig 8.



3° Un échantillon de sidérose trié à la main, pulvérisé et calciné à 800°.

La composition du produit calciné était :

	Pour 100.		Pour 100.
Si O ²	0,61	Mg O	2,36
Al ² O ³	0,17	Mn O ²	1,63
Ca O.....	0,09	Fe ² O ³	94,18

Nous avons essayé également des oxydes obtenus en faisant brûler du fer doux et de l'acier à outil au tungstène dans un courant d'oxygène.

Dans tous ces essais, l'espace catalytique était de 0^{cm3},5. Les résultats numériques sont rassemblés dans le Tableau VIII et la figure 5.

TABLEAU VIII.

Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure pour 0 ^{cm3} ,5 de catalyseur.	SO ⁴ H ² $\frac{n}{100}$ neutralisé en 30 minutes.	Vitesse rapportée à 1 ^l de catalyseur en m ³ à l'heure.	AzH ³ par heure et par litre.
--	---	---	--	---

Fe² O³ (4^e échant.) seul.

510	4,100	3,2	8,200	2,17
510	6,400	3,0	12,800	2,64
540	7,800	4,9	15,600	3,33
540	11,000	4,3	22,000	2,92
540	4,600	3,3	9,200	2,24

Fe² O³ (4^e échant.) + 4 pour 100 CO³ Ca.

540	3,300	4,2	6,600	2,85
540	11,100	11,9	22,200	8,09
540	6,200	8,7	12,400	5,91
540	13,100	12,2	26,200	8,29

Fe² O³ (4^e échant.) + 3 pour 100 Mg O.

540	6,600	8,3	13,200	5,44
540	10,000	11,1	20,000	7,55
540	12,400	11,7	24,800	7,96

TABLEAU VIII (suite).

Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure pour 0cm ³ , 5 de catalyseur.	SO ⁴ H ² $\frac{n}{100}$ neutralisé en 30 minutes.	Vitesse rapportée à 1 ¹ de catalyseur en m ³ à l'heure.	AzH ³ par heure et par litre.
Fe ² O ³ (4 ^e échant.) + 3 pour 100 Al ² O ³ .				
520 ^o	lit 4,000	cm ³ 5,5	m ³ 8,000	g 3,74
520	7,900	8,6	15,800	5,84
520	16,400	8,9	32,800	6,05
540	5,100	7,4	10,200	5,032
540	11,400	15,6	22,800	10,60
540	15,800	16,5	31,600	11,22
Fe ² O ³ (4 ^e échant.) + 3 pour 100 TiO ² .				
540	15,000	1,8	30,000	1,22
540	6,000	1,2	12,000	0,81
540	2,300	0,6	4,600	0,40
Fe ² O ³ (4 ^e échant.) + 3 pour 100 thorine.				
540	6,400	5,6	12,800	3,80
540	12,900	8,0	25,800	5,44
540	2,500	2,8	5,000	1,90
Fe ² O ³ (4 ^e échant.) + 3 pour 100 AzO ³ Na.				
540	6,300	5,3	12,600	3,60
540	2,000	2,4	4,000	1,63
540	10,800	7,5	21,600	5,10
Fe ² O ³ (4 ^e échant.) + 3 pour 100 V ² O ⁵ .				
540	15,200	10,7	30,400	7,27
540	18,00	11,0	36,000	7,48
540	8,500	8,2	17,800	5,57
540	4,900	5,4	9,800	3,67
Fe ² O ³ (4 ^e échant.) + 3 pour 100 kaolin.				
540	4,600	5,5	9,200	3,74
540	7,800	8,7	15,600	5,91
540	11,000	9,5	22,000	6,46
540	15,000	10,0	30,000	6,80

TABLEAU VIII (*suite*).

Fe^2O_3 (4^e échant.) + 1 pour 100 borate de Na.

Jusqu'à 600° pas d' AzH_3 .

Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure pour 0 ^{cm} ³, 5 de catalyseur.	$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{n}{100}$ neutralisé en 30 minutes.	Vitesse rapportée à 1 ^l de catalyseur en m³ à l'heure.	AzH_3 par heure et par litre.
--	--	--	--	---

Fe^2O_3 (4^e échant.) + 3 pour 100 aluminate de Na.

	lit	cm³	m³	g
540°	4,900	0,7	9,800	0,47
540	13,200	0,6	26,400	0,40
540	8,000	0,9	16,000	0,61

Fe^2O_3 (4^e échant.) + 3 pour 100 verre en poudre.

Jusqu'à 600° pas d' AzH_3 .

Fe^3O_3 (1^{er} échant.) seul.

A 650° seulement, traces d' AzH_3 , en quantité trop faible
pour se prêter à des déterminations.

Fe^2O_3 (1^{er} échant.) + 3 pour 100 Al^2O_3 .

580	2,400	0,4	4,800	0,27
580	7,400	0,7	14,800	0,47

Fe^2O_3 (3^e échant.) seul.

540	3,000	1,2	6,000	0,81
540	7,800	1,6	15,600	1,08
540	4,200	1,5	8,400	1,02

Fe^2O_3 (3^e échant.) + 3 pour 100 Al^2O_3 .

540	2,400	2,8	4,800	1,90
540	6,700	5,1	13,400	4,08
540	13,600	8,2	27,200	5,57

Fe^2O_3 (2^e échant.) + 3 pour 100 Al^2O_3 .

540	5,900	8,8	11,800	5,98
540	7,400	10,7	14,800	7,27
540	10,500	15,4	21,000	10,47
540	4,000	6,2	8,000	4,21

TABLEAU VIII (*suite*).

Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure pour 0 ^{cm} 3,5 de catalyseur.	SO ⁴ H ² $\frac{n}{100}$ neutralisé en 30 minutes.	Vitesse rapportée à 1 ^l de catalyseur en m ³ à l'heure.	AzH ³ par heure et par litre.
--	---	---	--	---

Hématite fondue seule.

^o	lit	cm ³	m ³	g
510	2,700	3,8	5,400	2,58
510	8,000	6,1	16,000	4,14
540	4,300	6,1	8,600	4,14
540	8,700	10,8	17,400	7,34
540	12,700	12,6	25,400	8,56

Fer oligiste micacé fondu seul.

540	3,000	2,7	6,000	1,83
540	12,000	5,4	24,000	3,67
540	5,400	4,3	10,800	2,92

Sidérose fondu seul.

540	3,200	2,2	6,400	1,49
540	8,600	3,7	17,200	2,51
540	10,500	3,3	21,000	2,24

Fer doux brûlé au chalumeau.

540	6,600	7,2	13,200	4,89
540	8,400	9,2	16,800	6,25
540	11,200	11,0	22,400	7,48

Acier au tungstène brûlé au chalumeau.

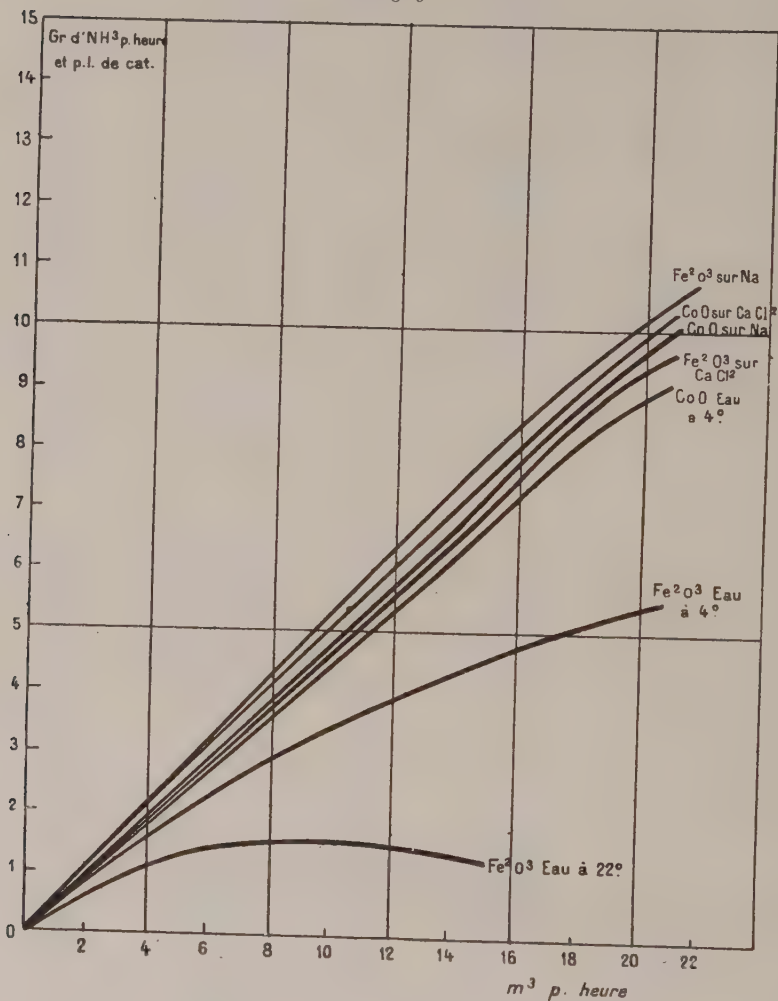
540	5,800	6,8	11,600	4,62
540	3,900	4,2	7,800	2,85
540	10,000	9,4	20,000	6,39

Fe²O³ (4^e échant) + 3 pour 100 SiO².

540	7,400	2,6	14,800	1,76
540	2,600	1,8	5,200	1,22
540	3,600	2,2	7,200	1,49

Les meilleurs résultats sont incontestablement fournis par le fer le plus pur, fondu avec 3 pour 100 d'alumine. Certains adjuvants, comme la chaux ou la magnésie, ont également une

Fig 9.



influence heureuse; d'autres, au contraire, comme la silice, diminuent notablement l'activité du catalyseur. Certains produits naturels, comme l'échantillon d'hématite essayé, donnent également de bons résultats, et il est possible que l'on puisse em-

ployer avec succès certains minerais de fer ne contenant comme principales impuretés que de l'alumine, mais nous n'avons pas pu nous en procurer. En tout cas, il est préférable en pratique de partir d'oxyde de fer pur de façon à avoir un catalyseur que l'on peut être sûr de reproduire toujours identique à lui-même.

Ce type de catalyseur, outre son activité, présente d'autres avantages; d'abord un prix de revient peu élevé qui permettrait de remplacer souvent un catalyseur usagé par du catalyseur neuf, puis sa consistance, qui permet de le jeter en vrac dans le four à catalyse après l'avoir concassé à la dimension voulue.

A ce sujet, il est bon de faire remarquer que les morceaux doivent avoir une dimension déterminée et assez régulière pour que la répartition des gaz à travers la masse se fasse convenablement; la détermination de la dimension optima des grains ne peut être faite au laboratoire, car elle dépend surtout de la forme et de la dimension des fours employés.

b. Influence de l'humidité. — Bien que l'oxyde de fer soit réductible par l'hydrogène dans les conditions de la synthèse, il est bon de voir jusqu'à quel point le mélange gazeux employé peut être humide (*cf.*, B. F., n° 449 010 (72). Des essais furent faits dans ce sens avec le catalyseur fer pur + 3 pour 100 d'alumine et en employant des gaz :

1° Séchés sur du chlorure de calcium fondu suivi de deux tubes de 0^m,50 de long contenant du sodium en poudre (pulvérisé par l'intermédiaire de chlorure de sodium fondu).

2° Séchés seulement sur deux tubes de 0^m,50 remplis de chlorure de calcium fondu.

3° Barbotant dans un flacon laveur, et passant ensuite dans un réfrigérant à reflux refroidi avec de l'eau à 4° C.

4° Barbotant dans un flacon laveur contenant de l'eau à 22° C. sans réfrigérant. Dans tous ces essais, l'espace catalytique était de 0^{cm³},5. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IX et la figure 6.

TABLEAU IX.

Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure pour 0cm ³ ,5 de catalyseur.	SO ⁴ H ² $\frac{n}{100}$ neutralisé en 30 min.	NH ³ par heure et par litre de catalyseur.	Vitesse pour 1 ^l de catalyseur en cm ³ par heure.
-------------------------------------	---	--	--	--

Première expérience. — Séché sur Na pulvérisé.

°	lit	cm ³	g	m ³
540	6,900	10,9	7,41	13,800
540	11,800	16,7	11,35	23,600
540	8,200	12,5	8,50	16,400

Deuxième expérience. — Séché sur CaCl².

540	7,200	10,4	7,07	14,400
540	8,600	12,1	8,23	17,200
540	12,500	16,2	11,01	25,000

Troisième expérience. — Réfrigérant. Eau à 4°.

540	3,800	4,1	2,79	7,600
540	14,200	8,7	5,91	28,400
540	5,300	5,2	3,53	10,600

Quatrième expérience. — Flacon. Eau à 22°.

540	6,200	2,0	1,36	12,400
540	3,300	2,2	1,49	6,600
540	12,000	1,7	1,15	24,000

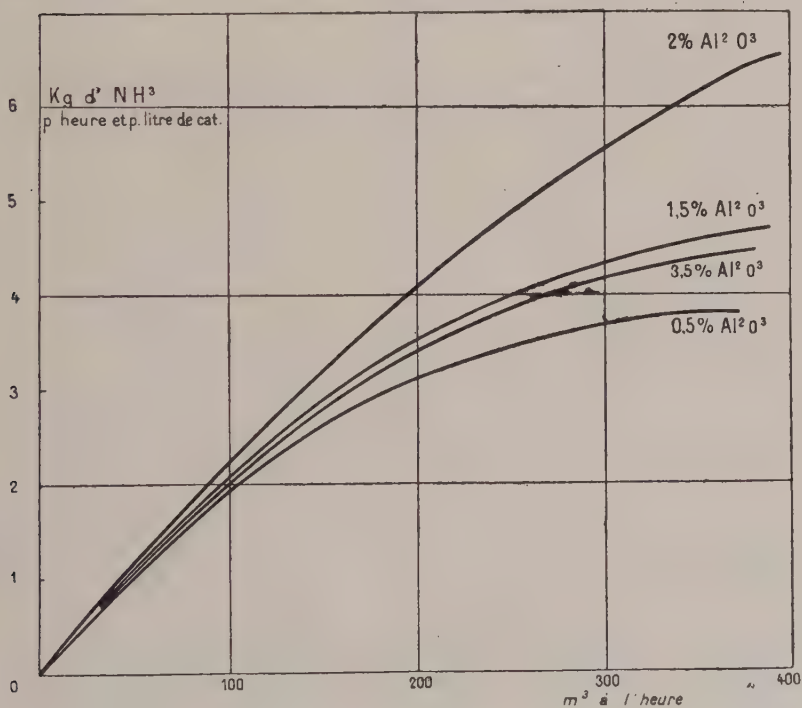
On voit qu'il y a intérêt à opérer avec des gaz desséchés le mieux possible; l'emploi du chlorure de calcium fondu est d'ailleurs suffisant. Cela diminue un peu l'importance de l'emploi de catalyseur à oxyde réductible par l'hydrogène; mais il n'en reste pas moins vrai qu'il y a un gros bénéfice à employer ces catalyseurs qui, si la teneur en vapeur d'eau vient accidentellement à être trop élevée, n'en sont pas pour cela altérés; plutôt que des catalyseurs, comme l'uranium ou le manganèse, pour lesquels un séchage au chlorure de calcium est insuffisant et que même de petites quantités de vapeur d'eau détruisent irrémédiablement.

Ce catalyseur peut être employé très bien dans une expérience de cours pour démontrer la synthèse de l'ammoniaque par catalyse, en prenant de l'oxyde de fer précipité du chlorure du commerce additionné de 1 à 3 pour 100 d'alumine en poids, et fondu soit au chalumeau, soit dans la flamme d'un arc électrique jaillissant entre deux pointes de charbon. L'expérience peut être montée avec deux grilles à analyses, portant chacune un tube

de verre vert, l'un bourré de tournure de cuivre; l'autre renfermant le catalyseur entre deux tampons d'amianté, et chauffés tous deux au rouge naissant. Entre les deux grilles, une simple éprouvette à CaCl_2 fondu suffit pour la dessiccation. L'expérience peut être rendue plus démonstrative en ne faisant pas d'avance le mélange d'azote et d'hydrogène, mais en se servant d'un flacon laveur à deux tubes, en envoyant d'abord de l'hydrogène et montrant qu'il n'y a pas formation d'ammoniaque, puis en envoyant de l'azote et en réglant grossièrement les proportions respectives des deux gaz par le nombre de bulles dans le laveur; la production d'ammoniaque est assez importante pour bleuir rapidement un papier de tournesol.

2. Essais sous pression. — a. Essais avec des teneurs

Fig. 10.



variables en alumine. — Il faut maintenant déterminer quelle est la teneur en alumine qui donne les meilleurs résultats. Les essais furent faits à 50^{atm} pour avoir plus de précision dans les déter-

minations. La quantité de catalyseur employée était de $0^{cm^3},4$. Les vitesses indiquées sont les vitesses du gaz après détente mesurées à la pression atmosphérique.

La température dans toutes ces expériences était de $560^{\circ}C$. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau X et la figure 7.

TABLEAU X.

Vitesse en litres par heure pour 0^{cm^3} de catalyseur.	SO^4H^2 $\frac{n}{100}$ employé.	Temps nécessaire au virage.	Vitesse en m^3 à l'heure par litre de catalyseur.	Az H^3 par heure et par litre de catalyseur.
---	---------------------------------------	-----------------------------------	--	---

Fe^2O^3 (4^e échant.) + 0,5 pour 100 Al^2O^3 .

lit	cm^3	"	m^3	kg
35	10	1,28	87	1,730
70	25	2,13	175	2,870
105	25	1,50	262	3,470
140	25	1,40	350	3,820
20	10	2,20	50	1,090

Fe^2O^3 (4^e échant.) + 1,5 pour 100 Al^2O^3 .

11	10	4,20	27	0,590
24	10	2,00	60	1,270
55	25	2,20	137	2,730
102	25	1,34	255	4,060
85	25	1,44	212	3,670
150	25	1,22	375	4,660

Fe^2O^3 (4^e échant.) + 2 pour 100 Al^2O^3 .

27	10	1,13	92	2,090
21	10	2, 5	52	1,220
29	25	3,50	72	1,660
103	25	1,17	257	4,960
78	25	1,34	195	4,060
134	25	1, 4	335	3,970

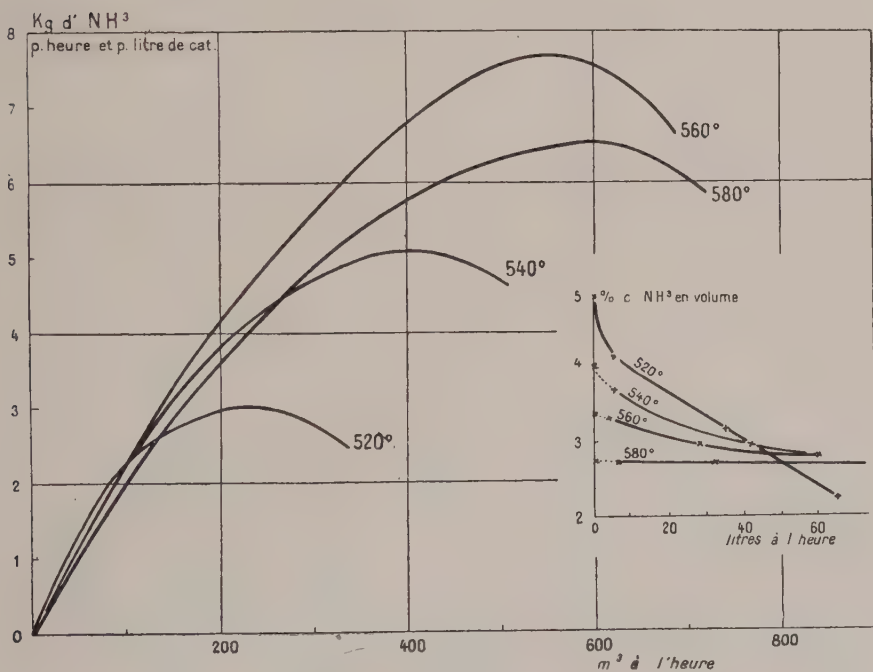
Fe^2O^3 (4^e échant.) + 3,5 pour 100 Al^2O^3 .

54	25	2,33	135	2,560
78	25	2,00	195	3,180
105	25	1,36	262	3,980
32	25	3,49	80	1,670
132	25	1,30	340	4,250
29	10	1,45	72	1,450

Ces résultats montrent que c'est au voisinage de 2 pour 100 que se trouve la teneur optima en alumine (*cf.*, U.S.A.P., n° 1152 930 (61).

b. Détermination de la température et de la vitesse optima. — Une nouvelle série d'expériences est nécessaire pour fixer la température optima, et la quantité maxima d'ammoniaque que l'on peut obtenir à cette température. Ces essais furent faits à 50^{atm} avec de l'oxyde de fer pur, quatrième échantillon, fondu avec 2 pour 100 d'alumine. L'espace catalytique était de 0^{cm}3,4. Les vitesses, comme plus haut, sont mesurées à la pression atmosphérique.

Fig. 11.



Les résultats, rassemblés dans le Tableau XI et la figure 8, montrent que la température optima est voisine de 560° et la vitesse optima à cette température de 562^m pour 1^l de catalyseur avec formation de 7^{kg},650 d'ammoniaque par heure, soit une teneur en volume de 1,78 pour 100. La figure montre

nettement l'allure de toutes ces courbes de vitesse. A 560°, pour des vitesses plus faibles, soit 10^{m³} par exemple, on peut obtenir jusqu'à 3,34 pour 100 d'ammoniaque en volume, mais alors la production n'est plus que de 0^{kg},250 par heure. A 520°, on peut obtenir des teneurs de 4,11 pour 100; mais avec un rendement espace-temps également très faible. On voit que, pour les faibles vitesses, la production d'ammoniaque est plus grande aux températures un peu inférieures à la température optima.

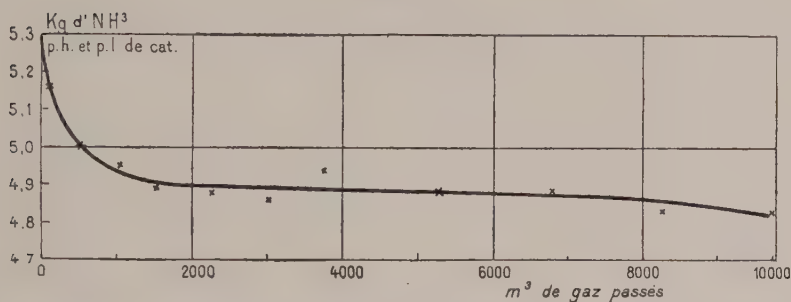
TABLEAU XI.

Température en degrés cent.	Vitesse en litres par heure pour 0 ^{cm³} , 4 de catalyseur.	SO ⁴ H ² $\frac{n}{100}$ employés.	Temps nécessaire au virage.	NH ³ par litre de catalyseur.	Vitesse en m ³ par heure et par litre de catalyseur.	Pour 100 de NH ³ en volume
°	lit.	cm ³	"	kg	m ³	Pour 100
520	5	10	6,32	0,390	12	4,11
520	35	10	1,13	2,090	87	3,15
520	65	25	2,19	2,750	162	2,23
520	96	25	2,7	3,010	240	1,66
520	120	25	2,20	2,730	300	1,19
540	5	10	7,15	0,350	12	3,70
540	42	10	1,5	2,350	105	2,95
540	60	25	2,0	3,180	150	2,80
540	70	25	1,50	3,470	175	2,61
540	90	25	1,32	4,150	225	2,45
540	105	25	1,25	4,500	265	2,25
540	150	25	1,15	5,100	375	1,79
540	190	25	1,17	4,960	475	1,37
560	4	10	10,4	0,250	10	3,34
560	28	25	4,2	1,580	70	2,97
560	60	25	2,0	3,180	150	2,80
560	84	25	1,30	4,250	210	2,66
560	130	25	1,5	5,870	325	2,38
560	143	25	1,1	6,270	357	2,31
560	200	25	0,51	7,500	500	1,97
560	225	25	0,50	7,650	562	1,78
560	250	25	0,52	7,350	625	1,55
560	275	25	0,58	6,600	687	1,26
580	6	10	8,10	0,310	15	2,74
580	32	25	3,50	1,660	80	2,73
580	110	25	1,25	4,500	275	2,71
580	210	25	1,00	6,370	525	1,60
580	240	25	0,59	6,480	600	1,42
580	260	25	1,00	6,370	650	1,29
580	280	25	1,4	5,970	700	1,12

Les teneurs en ammoniacque à l'équilibre calculées à l'aide de la formule donnée par Haber sont pour ces températures et à 50^{atm} : à 580°, 2,74 pour 100 ; à 560°, 3,36 pour 100 ; à 540°, 4,0 pour 100 et à 520°, 4,97 pour 100.

On voit que, pour les très faibles vitesses, les teneurs en ammo-

Fig. 12.



niacque trouvées sont d'accord avec les chiffres théoriques à 580° et à 560°. A 540° et surtout à 520°, même pour les très faibles vitesses employées, l'équilibre n'est pas atteint, la vitesse de la réaction n'étant plus assez grande (voir les courbes de droite de la figure 8).

c. Essais de longue durée. — Ces essais furent entrepris pour se faire une idée de la façon dont ce catalyseur se comporte à l'usage. C'était toujours du Fe² O³ (4^e éch.) + 2 pour 100 Al² O³, réduit d'abord dans l'hydrogène à la pression atmosphérique avant de l'introduire dans le four à catalyse. L'espace catalytique était également de 0^{cm3},4. Le four était mis en marche le matin à 9^h ; au bout de 3 heures seulement la température de 560° était atteinte ; elle était maintenue de 12^h à 18^h, le catalyseur fonctionnait donc 6 heures par jour. La pression qui était de 50^{atm} le matin au moment de la mise en route tombait à la fin de la journée à 30^{atm} environ, et la bombe était rechargée à 50^{atm} tous les matins. Pour les pressions différentes de 50^{atm}, le rendement espace-temps était ramené par le calcul à ce qu'il serait à cette pression en admettant qu'il y a proportionnalité simple entre ces deux facteurs. La vitesse du gaz était uniformément de 100^l à l'heure mesurés à la pression atmosphérique pour 0^{cm3},4 de cata-

lyseur. La quantité d'acide titré employé dans les déterminations était toujours de $25\text{cm}^3 \frac{n}{10}$.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau XII.

Durée du fonctionnement.		Volume total passé rapporté à 1 ^l de catalyseur.	Pression.	Temps nécessaire au virage.	NH ³ par heure et par litre de catalyseur à 30 ^{atm} .
		m ³	atm	' "	kg
1 ^{er} jour :	$\frac{1}{2}$ heure.....	125	50	1,14	5,160
	2 heures.....	500	45	1,25	5,000
	4 »	1000	37,5	1,43	4,950
	6 »	1500	32,5	2, 0	4,890
2 ^e jour :	9 »	2250	42,5	1,32	4,880
	12 »	3000	32,5	2, 1	4,860
3 ^e jour :	15 »	3750	42,5	1,37	4,940
4 ^e jour :	21 »	5250	42,5	1,31	4,880
5 ^e jour :	27 »	6750	42,3	1,32	4,880
6 ^e jour :	33 »	8250	42,5	1,33	4,830
7 ^e jour :	39 »	9750	42,5	1,33	4,830

La figure 8, qui résume ces chiffres, donne la quantité d'ammoniaque formée dans les conditions de l'expérience en fonction du volume total de gaz passé sur le catalyseur mesuré à la pression atmosphérique et rapporté à 1^l d'espace catalytique.

Comme on le voit, la production d'ammoniaque baisse régulièrement pendant la première journée, puis se maintient sensiblement constante, et, à partir de ce moment après 39 heures de fonctionnement, l'activité du catalyseur a peu varié.

Pendant ce temps, il est passé près de 10000^m de gaz; et 1^l de catalyseur, pesant approximativement 2^{kg}, a fourni, en prenant un rendement moyen de 4^{kg},9, plus de 190^{kg} d'ammoniaque, soit près de 100 fois son propre poids. Ce catalyseur paraît donc joindre à ses autres avantages celui d'être assez robuste; mais ces essais pour être réellement valables devraient être effectués avec un mélange gazeux préparé de la même façon que dans l'industrie, c'est-à-dire à partir du gaz à l'eau, la diminution d'activité d'un catalyseur provenant principalement des impuretés nuisibles contenues dans le mélange gazeux employé.

3. Examen métallographique des catalyseurs. — Nous avons

déjà signalé toute l'importance de l'état physique ou plus exactement de la texture d'un catalyseur; les résultats expérimentaux qui précèdent en sont une illustration frappante. L'examen au microscope d'un catalyseur s'impose donc au premier chef, surtout pour les catalyseurs du type de celui qui nous intéresse. Cet examen a été fait avec un microscope métallographique de Le Chatelier; il porta sur les oxydes non réduits et sur le catalyseur après réduction. Il serait peut-être bon de faire également cet examen sur un catalyseur ayant fonctionné quelque temps.

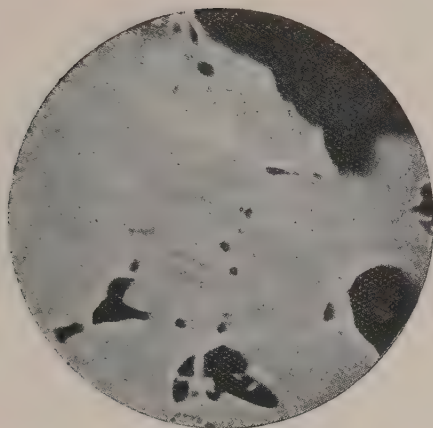
L'oxyde, fondu comme il a été dit précédemment, était scellé dans des petits tubes de cuivre avec du soufre pour les oxydes non réduits; avec un mastic de kaolin, amiante et silicate de soude pour les oxydes devant être réduits. La fusion doit être faite en faisant tomber la goutte d'oxyde sur une plaque d'acier poli, car l'oxyde de fer fondu subit un phénomène de rochage très marqué au moment de sa solidification. Nous avons observé, en effet, que lorsque la goutte commence à se solidifier, la surface qui était régulièrement hémisphérique, se boursoufle en donnant des protubérances creuses qui peuvent même atteindre des dimensions égales à celles de la goutte primitive. Si la goutte est refroidie trop brusquement, en la faisant tomber dans de l'eau, le rochage se fait mal, et la masse est pleine de petites bulles qui gênent considérablement l'examen; avec l'oxyde reçu sur une plaque de métal, les bulles sont plus grosses, mais laissent entre elles des parties homogènes suffisamment étendues pour permettre l'examen. La structure est d'ailleurs sensiblement la même dans les deux cas. Nous avons examiné également de l'oxyde de fer pur fondu dans un creuset de terre réfractaire; mais, surtout si l'échantillon est prélevé un peu près du fond, l'examen au microscope met en évidence la présence de quantités notables d'impuretés provenant du creuset attaqué et qui se présentent au microscope sous forme de cristaux en croix (photo n° 6). Ceci est une justification de la méthode de fusion que nous avons employée dans les essais précédents.

L'examen de l'oxyde non réduit ne présente aucune difficulté. Le polissage était terminé sur de l'alumine 3^h-12^h . Une attaque de quelques minutes, dans une solution alcoolique de HCl à

20 pour 100, permet de bien mettre en évidence la structure. L'examen de l'oxyde réduit ne peut se faire en polissant l'échantillon après réduction, le polissage déformant complètement la structure, il est préférable de le polir d'abord, puis de le réduire ensuite dans l'hydrogène; l'examen doit être fait rapidement, car la surface se recouvre assez vite de rouille. Les photographies ci-jointes sont à un grossissement de 500 diamètres.

La photographie n° 1 montre l'aspect de l'oxyde de fer seul fondu non réduit. Les bulles formées pendant le rochage sont assez espacées pour permettre l'examen de la texture. De l'oxyde fondu avec 2 pour 100 de $Al^2 O^3$, de $Mg O$, ou de $Ca O$ présente exactement le même aspect, l'attaque à l'acide chlorhydrique ne fait apparaître aucun détail de structure. L'oxyde fondu avec 2 pour 100 de $Si O^2$ (photo n° 3) présente des îlots d'oxyde de fer noyés dans du silicate de fer, cette texture déjà visible après polissage est encore rendue plus nette après attaque. Après réduction, l'oxyde de fer du silicate n'est pas touché, tandis que les îlots d'oxyde seul sont criblés de petits trous. L'oxyde de fer seul après réduction présente l'aspect de la photographie n° 4, la surface qui était polie est toute déformée, il s'est produit de grandes fissures, entre lesquelles les masses d'oxyde se sont rétractées, le catalyseur a donc perdu de son étendue. L'oxyde fondu avec 1,5 pour 100 d'alumine présente après réduction l'aspect de la figure 5, aucune fissure ne s'est formée; les parties plus claires, qui n'ont pas de formes cristallines définies, sont sans doute des masses d'oxyde de fer, tenant de l'alumine en solution et noyées dans de l'oxyde de fer pur. Avec 2 pour 100 d'alumine, les parties plus claires se sont rejointes et l'aspect du catalyseur est uniforme et complètement homogène. Avec 0,5 pour 100 d'alumine, l'aspect se rapproche de celui de la photographie n° 4, avec toutefois une déformation moins accentuée. Avec 5 pour 100 d'alumine, il y a formation de cristallisations en croix (photo n° 2) qui sont des macles de cristaux en fer de lance. Ces cristaux doivent être vraisemblablement constitués par un aluminate de fer très stable dans lequel l'oxyde de fer est irréductible par l'hydrogène. Après réduction, ces cristaux restent intacts et ressortent nettement sur un fond semblable à celui des parties claires de la photographie n° 5. Avec 3 pour 100 d'alu-

Fig. 13.



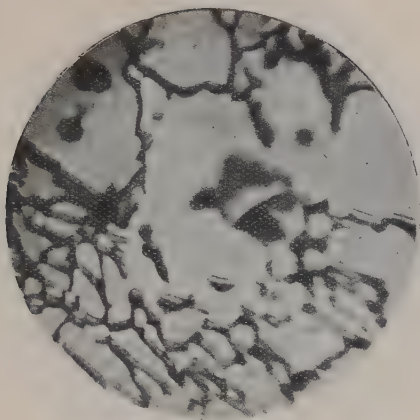
Fe^2O^3 seul, non réduit.
N° 1.

Fig. 14.



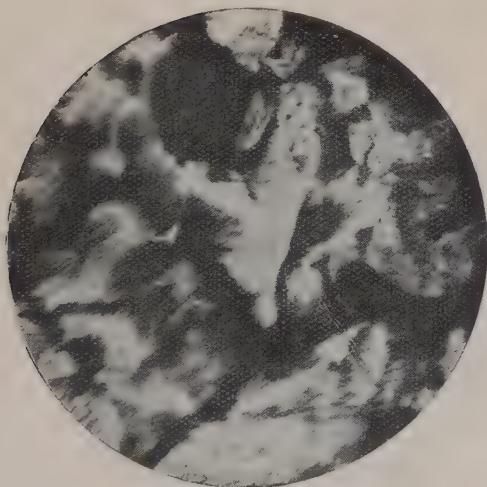
$\text{Fe}^2\text{O}^3 + 5$ pour 100 Al^2O^3 , non réduit.
Attaque_HCl. — N° 2.

Fig. 15.



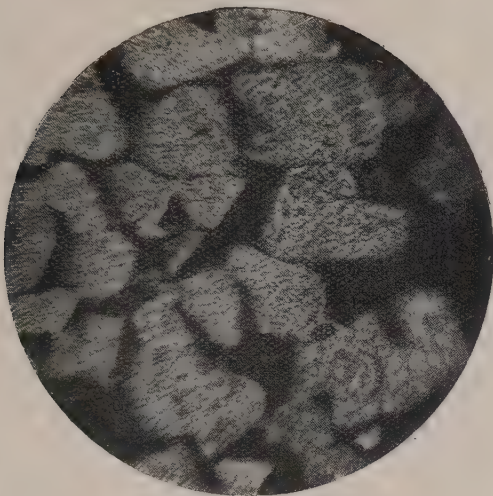
$\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2$ pour 100 SiO^2 , non réduit.
Attaque HCl. — N° 3.

Fig. 16.



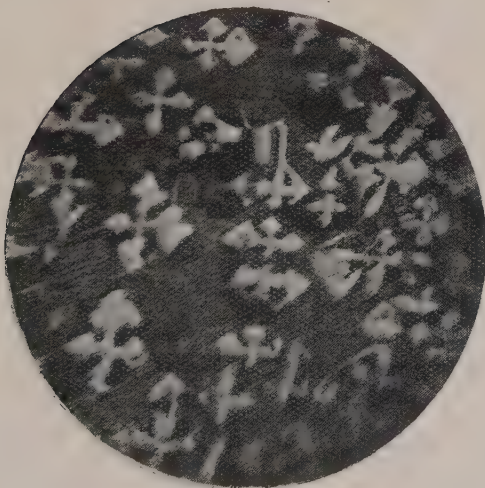
Fe^2O^3 seul, réduit.
N° 4.

Fig. 17.

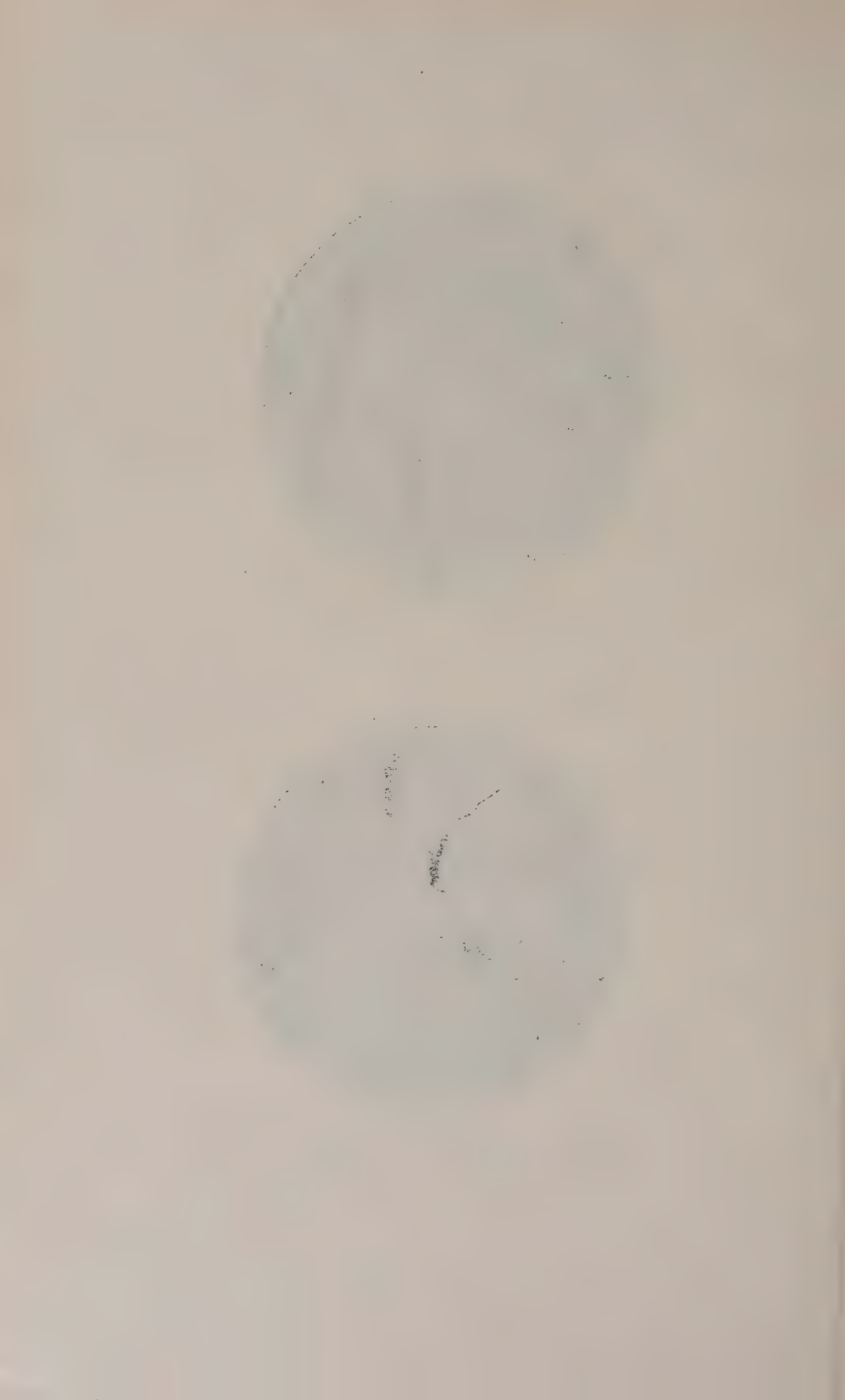


$\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2,5$ pour 100 Al^2O^3 , réduit.
N° 5.

Fig. 18.



Fe^2O^3 seul fondu dans creuset, non réduit.
Attaque HCl. — N° 6.



mine, on voit déjà apparaître ces cristaux, mais en nombres beaucoup plus petits. En attaquant l'oxyde + 2 pour 100 Al^2O^3 réduit, par HCl en solution alcoolique à diverses concentrations, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence un squelette d'alumine même avec de plus forts grossissements.

Cet examen tendrait à prouver que l'alumine, la chaux et la magnésie sont solubles en petites quantités dans l'oxyde de fer. Leur présence empêcherait la masse de se rétracter au moment de la réduction et augmenterait ainsi l'activité du catalyseur. La silice, au contraire, même en petites quantités, donnerait naissance à un silicate de fer irréductible dans les conditions des expériences qui diminuerait la masse active du catalyseur; ce qui explique pourquoi cet adjuvant diminue l'activité de l'oxyde de fer au lieu de l'augmenter. Avec des teneurs en Al^2O^3 de plus de 2 pour 100, il y aurait formation d'un aluminat de fer irréductible qui agirait comme le fait la silice, ce qui expliquerait pourquoi c'est la teneur de 2 pour 100 qui donne les meilleurs résultats.

4. Essais avec d'autres métaux réduits de leurs oxydes fondus. — Pour terminer cette étude nous avons fait quelques essais avec d'autres métaux que l'oxyde de fer et préparés par réduction dans l'hydrogène de leurs oxydes fondus. On est limité dans ces essais par la tension de dissociation de certains oxydes ou par leur volatilité : l'argent, l'or, le platine ne peuvent être traités de cette façon; l'acide molybdique étant donnée sa volatilité ne peut l'être que difficilement. Nous avons essayé dans cet ordre d'idées les catalyseurs suivants, à la pression atmosphérique :

Oxyde de cuivre fondu avec 3 pour 100 d'alumine. — Obtenu par fusion d'un mélange d'oxyde de cuivre avec 3 pour 100 d'alumine. A partir de 650°, il y a formation de petites quantités d'ammoniaque indosables.

Oxyde de cuivre fondu avec 3 pour 100 de chaux. — Obtenu par fusion d'un mélange d'oxyde de cuivre et d'azotate de calcium. Même résultat que le précédent.

Oxyde de cuivre et de fer + 3 pour 100 de Al^2O^3 . — Obtenu par

fusion d'un mélange de 2,50 de Fe^2O^3 pur et de 18,50 de Cu O avec 3 pour 100 d'alumine. Espace catalytique : $0^{\text{cm}^3},5$ (voir Tableau XIII).

Le cuivre, dans ce cas, paraît se comporter comme une impureté sans action autre que celle de diminuer la masse active de fer.

Acide tungstique fondu avec 3 pour 100 de Al^2O^3 . — Espace catalytique : $0^{\text{cm}^3},5$. Le catalyseur est plus actif que l'acide tungstique non fondu, mais inférieur au fer (voir Tableau XIII).

Tungstate de fer fondu avec 3 pour 100 de Al^2O^3 . — Espace catalytique : $0^{\text{cm}^3},5$ (voir Tableau XIII). Plus actif que le même produit non fondu, mais encore inférieur au fer.

Oxyde de nickel fondu avec 3 pour 100 de Al^2O^3 . — Espace catalytique : $0^{\text{cm}^3},5$. Assez actif, mais moins que le fer (voir Tableau XIII).

Oxyde de cobalt fondu avec 3 pour 100 de Al^2O^3 . — Espace catalytique : $0^{\text{cm}^3},5$. Les gaz étant desséchés, comme dans les expériences précédentes sur du chlorure de calcium fondu, les résultats sont aussi bons que ceux du fer. Ce catalyseur a l'avantage sur ce dernier d'être moins sensible à l'humidité comme le montrent les deux expériences suivantes faites avec des gaz séchés sur du sodium en poudre et avec des gaz ayant barboté dans un laveur et passant ensuite dans un réfrigérant à reflux, refroidi à 4^0 (voir figure 6 et Tableau XIII).

Malheureusement, des essais sous pressions à 50^{atm} montrèrent que ce catalyseur ne donne pas sensiblement plus de Az H^3 dans ces conditions qu'à la pression atmosphérique. Il est possible qu'il y ait formation d'un hydrure stable sous pression et paralysant l'activité catalytique.

TABLEAU XIII.

Température en degrés centig.	Vitesse en litres par heure pour 0cm ³ ,5 de catalyseur.	SO ⁴ H ² $\frac{n}{100}$ neutralisé en 30 minutes.	Vitesse rapportée à 1 ¹ de catalyseur en m ³ par heure.	AzH ³ par heure et par litre de catalyseur.
-------------------------------------	---	---	---	---

Fe²O³, Cu O + 3 pour 100 Al²O³.

	lit	cm ³	m ³	g
540	4,700	4,2	9,400	2,85
540	6,100	5,3	12,200	3,60
540	14,000	9,1	28,000	6,19

Tu O³ + 3 pour 100 Al²O³.

540	5,800	0,2	11,600	0,136
540	11,000	0,1	22,000	0,068
540	8,000	0,2	16,000	0,136

Fe²O³, Tu O³ + 3 pour 100 Al²O³.

540	14,000	7,9	28,000	5,372
540	9,300	6,5	18,600	4,42
540	7,000	5,1	14,000	3,47

Ni O + 3 pour 100 Al²O³.

540	6,300	5,2	12,600	4,21
540	7,800	7,1	15,600	4,82
540	14,100	11,3	28,200	7,68

Co O + 3 pour 100 Al²O³ sur Ca Cl².

540	7,000	10,7	14,000	7,27
540	10,400	15,2	20,800	10,33
540	14,200	19,8	28,400	13,46

Co O + 3 pour 100 Al²O³ sur Na pulv.

540	6,400	9,3	12,800	6,32
540	9,600	13,5	19,200	9,18
540	13,900	18,6	27,800	12,64

Co O + 3 pour 100 Al²O³. Eau à 4°.

540	7,200	8,9	14,400	6,66
540	10,000	13,1	20,000	8,90
540	13,500	17,2	27,000	11,69

Nous avons essayé également des mélanges d'acide molybdique et d'oxyde de fer ou de cobalt, fondu avec 3 pour 100 de Al_2O_3 , en mettant un excès d'acide molybdique (soit 2 parties de MoO_3 pour 1 partie d'oxyde) pour parer aux pertes par volatilité. Le mélange fond facilement, mais présente au refroidissement un phénomène curieux; la masse, qui tout d'abord présente l'aspect vitreux, se délite peu à peu et tombe en poussière, par suite sans doute d'une cristallisation. La poudre obtenue est d'ailleurs douée de la même activité que le molybdate correspondant non fondu.

Il serait bon de pouvoir relier ces résultats avec ceux déjà publiés pour d'autres catalyseurs, mais il n'est pas possible de le faire, car les articles qui traitent de ce sujet ne donnent pas toutes les données nécessaires pour pouvoir dresser des courbes comparables à celles que nous donnons dans cette étude.

CONCLUSIONS.

En résumé, dans la première Partie de cet Ouvrage, j'ai étudié l'activité catalytique de diverses associations de métaux dans la synthèse de l'ammoniaque. Les résultats obtenus, avec les échantillons qui m'ont servi dans ces essais, furent les suivants :

1° Parmi les associations étudiées, celles de métaux groupés deux par deux se sont montrées d'une activité supérieure à celles de métaux trois à trois ou quatre à quatre.

2° Parmi ces associations, les plus actives furent celles qui renfermaient du molybdène à côté d'un métal du groupe du fer tel que le cobalt ou le nickel.

3° Les associations correspondantes renfermant du tungstène au lieu de molybdène se sont montrées beaucoup moins actives.

4° La pureté des catalyseurs renfermant du molybdène et du nickel a une grande influence sur leur activité. Les impuretés les plus nuisibles furent celles qui présentaient un caractère basique.

5° La température optima de fonctionnement du catalyseur Mo — Ni dont nous nous sommes servi est voisine de 560°C . sous 50^{atm} .

Dans la deuxième Partie de ce Mémoire, j'ai étudié plus spécialement l'action du fer réduit de son oxyde fondu. Les résultats obtenus, dans les conditions de mes essais, furent les suivants :

1^o Le fer réduit de son oxyde fondu constitue un bon catalyseur pour la synthèse de l'ammoniaque, alors que le fer réduit de son oxyde non fondu catalyse très mal la réaction.

2^o Certaines impuretés, comme l'alumine, la chaux, la magnésie, augmentent l'activité de ce catalyseur; alors que d'autres, comme la silice, la diminuent.

3^o Parmi les adjuvants que j'ai essayés, celui qui m'a donné les meilleurs résultats fut l'alumine.

4^o La présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux réactionnel diminue le rendement de ce dernier catalyseur.

5^o La proportion d'alumine conférant le maximum d'activité à ce type de catalyseur fut trouvée être de 2 pour 100.

6^o La température optima de fonctionnement du catalyseur fer + 2 pour 100 d'alumine employé fut trouvée voisine de 560° C. sous 50^{atm}. Dans ces conditions de température et de pression, la quantité maxima d'ammoniaque obtenue fut de 7^{kg},650 par heure et par litre de catalyseur, avec une vitesse de courant gazeux de 562^m par heure et par litre et avec une teneur en ammoniaque de 1,78 pour 100 en volume.

7^o Des essais de longue durée, faits sur ce catalyseur, ont montré qu'après une période d'une journée pendant laquelle son activité décroît, il conserve pendant une semaine une activité à peu près constante.

8^o L'examen au microscope des catalyseurs employés m'a permis dans une certaine mesure d'expliquer le mode d'action de ces adjuvants.

9^o Les essais effectués avec d'autres oxydes fondus ont conduit à des résultats très inférieurs à ceux obtenus avec l'oxyde de fer, sauf en ce qui concerne le cobalt; ce dernier donnant des résultats aussi satisfaisants à la pression atmosphérique, mais n'étant plus actif sous pression.

Enfin, au cours de ces essais, j'ai remarqué un phénomène que je ne crois pas avoir été signalé antérieurement : le phénomène de rochage que subit l'oxyde de fer fondu au moment de sa solidification.

BIBLIOGRAPHIE.

A. — Articles généraux.

(Quelques-uns seulement parmi les plus intéressants.)

- (1) 1910. GRADEWITZ, *Revue Sc. pures et appl.*, t. 21, p. 539. — La synthèse industrielle de NH^3 .
- (2) 1911. André BROCHET, *Revue Sc. pures et appl.*, t. 22, p. 863. — La fixation de l'azote atmosphérique (I^{re} Partie).
- (3) 1912. V. HOLBING, *Oestern, Chem. Ztg.*, t. 45, p. 114 (traduit dans *Moniteur scientifique*, octobre 1912. — Les nouveaux procédés de préparation de NH^3 .
- (4) 1913. C. MATIGNON, *Revue scientifique*, 18 octobre, t. 51, p. 481. — La synthèse industrielle de l'acide nitrique et de NH^3 .
- (5) 1914. O. SERPECK, *Zeits. angew. Chem.*, t. 27, p. 41. — La synthèse inorganique de NH^3 .
- (6) 1915. LANDIS, *Chem. News*, t. 112, p. 167. — La fixation de l'azote atmosphérique.
- (7) 1918. A. FREEMANN, *Chem. News*, t. 117, p. 205-207 et 231-233. — L'azote et ses composés.

B. — Mémoires originaux.

- (8) 1841. KUHLMANN, *Ann. Chem. Liebigs*, t. 39, p. 319. — Emploi le noir de platine comme catalyseur. Résultats négatifs.
- (9) 1865. DEVILLE, *C. R. Acad. Sc.*, t. 60. — Dissociation de NH^3 . Synthèse par l'étincelle électrique.
- (10) 1881. JOHNSON, *J. Chem. Soc. London*, t. 39, p. 126, et *Chem. New*, t. 43, p. 42. — Noir de platine comme catalyseur, donne un peu de NH^3 .
- (11) 1881. WRIGTH, *J. Chem. Soc. London*, t. 39, p. 357. — Réfute les travaux précédents. L'azote préparé par Johnson renfermait un peu d'oxyde d'azote.
- (12) 1883. BACKER, *Chem. News*, t. 48, p. 187. — Montre que le platine est sans action.
- (13) 1884. RAMSAY et YOUNG, *J. Chem. Soc. London*, t. 45, p. 88. — Dissociation de NH^3 . Synthèse avec le fer comme catalyseur, n'a lieu que si les gaz sont humides.
- (14) 1901. BAUR, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. 34, p. 2385. — Étude de la chaîne $\text{Az}^2 - \text{H}^2 = 0,6$ volt. Synthèse, par noir de platine, ne donne rien.
- (15) 1902. BAUR, *Z. anorg. Chem.*, t. 29, p. 305. — Synthèse par azoture de chrome et amidure de tungstène qui donnent, un peu de NH^3 .

- (16) 1904. PERMANN et ATKINSON, *Chem. News*, t. 90, p. 13 et 182. — Dissociation de NH_3 entre 600° et 1100°, facilitée par Hg, Fe, Pt. Synthèse avec fer, ponce amiante, terre de pipe; trace de NH_3 . Décomposition et synthèse par l'étincelle.
- (17) 1904. HABER et VAN OORDT, *Z. anorg. Chem.*, t. 43, p. 111. — Commence la série de ses études sur l'équilibre de la réaction, fer et nickel réduit comme catalyseur.
- (18) 1905. PERMANN, *Proc. R. Soc. London*, t. 76, série A, p. 167. — Synthèse directe avec métaux du groupe du fer. Influence de la pression. Chiffres différents de ceux de Haber.
- (19) 1905. HABER et VAN OORDT, *Z. anorg. Chem.*, t. 44, p. 341 et 376. — Continuent l'étude de l'équilibre. Résultats avec manganèse et azoture de calcium.
- (20) 1905. HABER et VAN OORDT, *Z. anorg. Chem.*, t. 47, p. 42. — Réponse à Permann.
- (21) 1905. BAUR et VERMANN, *Z. physik. Ch.*, t. 52, p. 473 — Étude avec azoture de chrome et azoture de fer.
- (22) 1906. THOMSON, *J. Chem. Soc. London*, t. 228, p. 731. — Chaleur de formation et énergie libre de la réaction.
- (23) 1907. NORMANN WITHEOUS, *J. Chem. Soc. Industr.*, t. 26, p. 738. — Synthèse de NH_3 par action successive de l'hydrogène sur un azoture et de l'azote sur un métal ou un hydruure.
- (24) 1907. HABER et LE ROSSIGNOL, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. 40, p. 2144, et *Z. Electrochem.*, p. 524. — Équilibre de NH_3 , Fe, Cr, Mn, Ni, comme catalyseur.
- (25) 1907. NERNST, *Z. Electrochem.*, t. 13, p. 521. — Vérifié les travaux de Haber dont les chiffres sont en désaccord avec son théorème de mécanique chimique, platine comme catalyseur.
- (26) 1907. BRUNEL et WOOG, *C. R. Acad. Sc.*, t. 145, p. 922. — Essais avec catalyseur : Oxyde de thorium, écume de mer, ponce + Pt ou Pd; Ca Cl_2 ; $\text{Ca O} + \text{Na OH}$; Mn O_2 ; molybdate de Ca O ; Ba Cl_2 , Si O_2 ; phosphate $\text{Al}_2 \text{O}_3$ et Mg O ; C, amorphe; Ni O .
- (27) 1908. BEILBY et ENDERSON, *J. Soc. Chem. industr.*, t. 27, p. 387. — Action de l'hydrogène sur les azotures de Mn, Cr, Mo, Ti, Al. Action de Az H_3 sur Tu, Sn, Pt et Pd.
- (28) 1907. NERNST et JOST, *Z. anorg. Chem.*, t. 437, p. 414 et 429. — Étude de l'équilibre : 1° Essais sous pression. Catalyseur : Pt, Fe, Mn. Chiffres plus faibles que ceux de Haber.
- (29) 1908. HABER et LE ROSSIGNOL, *Z. Electrochem.*, t. 14, p. 181-193. — Équilibre sous pression avec fer réduit sur amiante. Chiffres différents de ceux de Nernst.
- (30) 1908. JOST, *Z. Electrochem.*, t. 14, p. 373, — Réponse à Haber. — 1908. HABER et LE ROSSIGNOL, *Z. Electroch.*, t. 14, p. 513. — Réponse à Jost. Platine catalyse mal la réaction.
- (31) 1908 WOLTERECK, *C. R. Acad. Sc.*, t. 146, p. 124 et 929, et t. 147,

- p. 460 et 1402. Synthèse par eau, air et hydrogène sur Fe^2O^3 , Ni O , Co O , Cu O , Cd , Ag^2O , Pb O , Bi , Cr et sur tourbe et charbon.
- (32) 1909. LIPSKI, *Z. Electrochem.*, t. 15, p. 189. — Emploi l'azoture de cérium comme catalyseur.
- (33) 1910. HABER et LE ROSSIGNOL, *Z. Electrochem.*, t. 16, p. 244, et *Chem. Ztg.*, t. 34, p. 345. — Résultats obtenus avec osmium et circulation continue. 1909. NERNST, *Z. Electrochem.*, t. 16, p. 96. — Équilibre de la réaction.
- (34) 1911. Mac DERMOTT, *J. amer. chem. Soc.*, t. 33, p. 515. — 1° Synthèse avec Pt , Pd ou Re sur amiante; 2° $\text{Az} + \text{H}^2\text{O}$ sur métal décomposant l'eau, Fe , Zn , amalgame de Na ; 3° étincelle dans $\text{Az} + \text{H} + \text{H Cl}$ sous pression.
- (35) 1912. BILLITER, *Nernst. Festschrift*, p. 86. — Critique des expériences de Lipski. Essai avec métal Auer.
- (36) 1913. BERNSTHEN, *J. Industr. Engin. Chem.*, t. 4, p. 760; *Zf. An. Chem.*, t. 26, p. 10 (traduit dans *Moniteur scientifique*, mars 1914, p. 150). — Compte rendu d'ensemble. Résumé des résultats obtenus par la Badische.
- (37) 1913. HABER et LE ROSSIGNOL, *Z. Electrochem.*, t. 19, p. 53. — Résumé sur l'ensemble de leurs travaux.
- (38) 1914. HABER. — Recherche sur NH^3 (7 Communications): 1^{re} Communication, *Z. Electrochem.*, t. 20, p. 597. — Vue d'ensemble de l'étude et des résultats obtenus.
- (39) 1915. HABER, TAMARU et PONNAZ. — 2^e Communication, *Z. Electrochem.*, t. 21, p. 89. — Nouvelles déterminations de l'équilibre de NH^3 à 30^{atm}. Osmium comme catalyseur.
- Relation exacte :
- $$\text{Log (10) K} = \frac{2098}{T} - 2,5088 \text{ Log T} - 0,0001006 T + 0,186.10^{-6} T^2 + 2,10.$$
- Relation approchée :
- $$\text{Log (10) K} = \frac{13200}{4,571 T} - 6,134.$$
- (40) 1915. HABER et MASCHKE. — 3^e Communication, *Z. Electrochem.*, t. 21, p. 128. — Nouvelles déterminations de l'équilibre à la pression atmosphérique.
- (41) 1915. HABER et TAMARU. — 4^e Communication, *Z. Electrochem.*, t. 21, p. 191. — Détermination de la chaleur de formation de NH^3 à haute température: à 600°, 13 000^{cal}; à 659°, 13 150^{cal}; à 554°, 12 900^{cal}; à 466°, 12 670^{cal}.
- (42) 1915. HABER, TAMARU et L.-W. ØEHLOM. — 5^e Communication, *Z. Electrochem.*, t. 21, p. 206. — Détermination de la chaleur de formation de NH^3 à 0°. Oscille entre 10 950^{cal} et 11 000^{cal} à pression constante.
- (43) 1915. HABER et TAMARU. — 6^e Communication, *Z. Electrochem.*, t. 21, p. 228. — Détermination de la chaleur spécifique de NH^3 à pression constante :

$C_{pw} = 8,62 + 0,0035 t + 5,1 \cdot 10^{-6} t^2$ par molécule (t en degrés centig.).
Chaleur spécifique du mélange

$$\frac{1}{2} \text{ mol Az}^2 + \frac{3}{2} \text{ mol H}^2 = 13,47 + 0,00082 t;$$

d'où chaleur de formation de 1^{mol} de Az H^3 à pression constante
 $= 10950 + 4,85 t - 0,00093 t^2 - 1,7 \cdot 10^{-6} t^3$ cal-g.

- (44) 1915. HABER et GREENWOOD. — 7^e Communication, *Z. Electrochem.*, t. 21, p. 241. — Mécanisme de l'action catalytique de l'uranium. Préparation de Az H^3 pur à 370^{atm}.
 (45) 1916. ZINGHELIS, *C. R. Acad. Sc.*, t. 162, p. 514. — Synthèse avec $\text{Az} + \text{H}^2$ passant dans une solution colloïdale de Pt, Pd, Ag, Cu, Hg, Au.
 (46) 1917. LE CHATELIER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 64, p. 588. — Rappel de travaux intérieurs sur synthèse par $\text{Az} + \text{H}^2$ sous pression.
 (47) 1918. E.-B. MAXTED, *J. Chem. Soc. London*, t. 113, p. 168 et 386, et *J. Soc. Chem. industr.*, t. 37, p. 232.T et 105.T. — Synthèse de NH^3 à haute température. La teneur en Az H^3 à l'équilibre passe par un minimum à 1100° C. Emploi du fer-potasse comme catalyseur.

C. — Brevets.

Dans cette nomenclature nous donnerons de préférence les brevets français, mais en indiquant la date de demandes des brevets étrangers correspondants lorsqu'ils leur sont antérieurs. Toutes les dates indiquées sont les dates de demande.

- (48) 1889. BOWER. — E. P. n° 410 067 du 27 août 1889. — Emploi de la pression pour activer les réactions.
 (49) 1900. BORMANN. — E. P. n° 16621. — Explosion d'un mélange d'azote, oxygène et hydrogène avec excès d'hydrogène.
 (50) 1901. WEST DEUTSCHE THOMAS PHOSPHATE WERCKE. — D. R. P. n° 157 287 du 11 septembre 1901. — Envoi $\text{H} + \text{Co} + \text{Az}$ sur de la mousse de platine.
 (51) 1901. LE CHATELIER. — B. F. n° 343 950. — $\text{Az} + \text{H}$ sous pression, amorcé par une étincelle électrique.
 (52) 1902. WOLTERECK. — B. F. n° 146 742 du 21 août 1902. — Envoi gaz renfermant Az , H et $\text{H}^2 \text{O}$ sur $\text{Fe}^2 \text{O}^3$.
 (53) 1903. WOLTERECK. — B. F. N. n° 322 591 et 328 415. — $\text{H} + \text{Air} + \text{H}^2 \text{O}$ sur $\text{Fe}^2 \text{O}^3$, Co O , Cd , Ag , Pb , Bi , Cr , C , tourbe.
 (54) 1903. LUDWIG SERPECK et MOOG. — Demande de brevets allemands non accordés n° 18176 du 16 mai 1903 et 18194 du 23 mai 1903 et addition 18195 du 23 mai 1903. — Emploi de la pression dans la synthèse de Az H^3 .
 (55) 1905. K. KAISER. — B. F. n° 350966 du 23 janvier 1905 (D. R. P.

demandé le 25 décembre 1904). — Emploi comme catalyseur azoture de Ca ou de Mg, Az et H passant simultanément ou successivement à 500°

1910. — A. — BREVETS DE LA BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK.

- (56) B. A. S. F. — B. F. n° 411 446 du 10 janvier 1910 (D. R. P. demandé le 1^{er} avril 1909). — Emploi de l'osmium comme catalyseur. A 550° et 175^{atm}, 8 pour 100 de NH³.
- (57) B. A. S. F. — B. F. n° 416 877 du 13 mai 1910 (D. R. P. demandé le 14 juin 1909). — Uranium comme catalyseur.
- (58) B. A. S. F. — B. F. n° 417 940 du 23 mai 1910 (D. R. P. demandé le 13 septembre 1909). — Revendique l'emploi de haute pression pour la synthèse de NH³.
- (59) B. A. S. F. — B. F. n° 418 434 du 7 juillet 1910 (D. R. P. demandé le 31 juillet 1909). — Formation et liquéfaction de NH³ dans un même espace.
- (60) B. A. S. F. — B. F. n° 418 287 du 15 juillet 1910 (D. R. P. demandé le 31 juillet 1909 et le 27 juin 1910). — Fours chauffés extérieurement, parois protégées contre l'action de l'hydrogène par revêtement métal ou émail.
- (61) B. A. S. F. — B. F. n° 425 099 du 24 novembre 1910 (D. R. P. demandé le 8 janvier 1910 et deux additions du 8 janvier 1910 et du 21 avril 1910). — Emploi de catalyseurs à base de fer renfermant des « activeurs » donne une série d'exemples, entre autres fer-molybdène à parties égales. Mélange d'azotate de fer et d'aluminium précipité par Az H³. — Correspondant également au U. S. A. P. n° 1 152 930 du 7 septembre 1915 où se trouve revendiqué spécialement l'oxyde de fer pur fondu avec 2 pour 100 d'alumine.

B. — BREVETS AUTRES QUE CEUX DE LA B. A. S. F.

- (62) C. MATIGNON. — B. F. n° 430 595 du 13 août 1910. — Emploi comme catalyseur du zinc, palladium ou tungstène.
- (63) BROCHET et BOITEAU. — B. F. n° 425 952 du 19 avril 1910. — Emploi du calcium, baryum, magnésium, ou dérivés, entre autres la cyanamide calcique comme catalyseur.
- (64) N. CARO. — D. R. P. n° 272 638 du 13 octobre 1910. — Catalyseur constitué par un mélange de titane ou de vanadium avec un alcali.

1911. — A. — BREVETS DE LA B. A. S. F.

- (65) B. A. S. F. — B. F. n° 431 295 du 19 juin 1911 (D. R. P. demandé le 21 octobre 1910 et le 13 décembre 1910 et addition du 7 janvier 1911). — Emploi du molybdène comme catalyseur; ou mélanges (ex.: mélange de nickel et de molybdène). Production de composés azotés de molybdène traités ensuite par H ou H² O pour dégager Az H³.
- (66) B. A. S. F. — B. F. n° 429 696 du 13 mai 1911 (D. R. P. demandé

le 17 mai 1910). — Rôle des poisons de contact; débarrasser la masse catalytique et les mélanges gazeux de poisons. Purification de l'oxyde de fer par fusion.

- (67) B. A. S. F. — B. F. n° 436472 du 16 novembre 1911 (D. R. P. demandé le 29 novembre 1910 et ses additions du 19 octobre et 8 novembre 1911). — Emploi du fer seul débarrassé de poison de contact par fusion dans atmosphère oxydante.
- (68) B. A. S. F. — B. F. n° 436680 du 23 novembre 1911 (D. R. P. du 23 novembre 1910). — Manganèse avec gaz rigoureusement secs, dessiccation par passage sur Na ou azoture de Mg.

B. — BREVETS AUTRES QUE CEUX DE LA B. A. S. F.

- (69) COMPAGNIE BORDELAISE DES PRODUITS CHIMIQUES. — B. F. n° 440217 du 27 avril 1911 et addition n° 45525 du 12 mai 1911. — Catalyseur formé par un mélange de deux corps l'un fixant l'azote (B, Ti, Ca, Mg, Al), l'autre fixant l'hydrogène (Fe, Ni, Co et Cu).

1912. — A. — BREVETS DE LA B. A. S. F.

- (70) B. A. S. F. — B. F. n° 441695 du 23 mars 1912 et addition n° 46259 (D. R. P. demandé le 11 février 1911 et addition du 6 septembre 1911). — Récipient résistant à l'action de l'hydrogène; formé d'une double paroi, l'une perforée résistant à la pression, l'autre ne résistant pas à la pression, mais non perforée.
- (71) B. A. S. F. — B. F. n° 444455 du 30 mai 1912 (D. R. P. demandé le 26 juillet 1911). — La paroi résistant à la pression ne doit pas être portée à plus de 450°.
- (72) B. A. S. F. — B. F. n° 449010 du 3 octobre 1912 (D. R. P. demandé le 19 octobre 1911). — Emploi de gaz sec même avec catalyseur à oxydes réductibles par l'hydrogène.
- (73) B. A. S. F. — B. F. n° 439261 du 22 janvier 1912 (D. R. P. demandé le 3 février 1911 et addition du 7 novembre 1911). — Tungstène préparé à partir d'oxyde ou de composés halogénés par action de l'hydrogène, au-dessous de 600° ou de $Az H^3$ à n'importe quelle température.
- (74) B. A. S. F. — B. F. n° 45984 du 24 mai 1912, addition au B. F. n° 425 099 (additions allemandes demandées le 9 septembre et 1^{er} décembre 1911). — Revendique toute une série de mélanges comprenant deux ou plusieurs métaux appartenant à des groupes différents (ex. : $Tu + Ni$; $Mg + Ur$, $Cr + Mn + Na$, $Co + Na$, $Ca + Ni$, etc.).
- (75) B. A. S. F. — B. F. n° 46353 du 13 août 1912, addition au B. F. n° 431295 et B. F. n° 46622 du 16 août 1912, addition au B. F. n° 425 099 (additions allemandes demandées le 23 décembre 1911 et 2 mai 1912). — Passage successif et non simultané d'azote et d'hydrogène sur le catalyseur; entre autres sur de l'azoture de molybdène.

B. — BREVETS AUTRES QUE CEUX DE LA B. A. S. F.

- (76) CENTRALSTELLE FÜR WISSENSCHAFTLICHE TECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN. — B. F. n° 430463 du 11 novembre 1912 (D. R. P. demandé le 30 avril 1912) catalyseur à base de ruthénium.
- (77) A. SERRET. — B. F. n° 462683 du 27 novembre 1912. — Action d'un mélange d'azote d'hydrocarbure et de vapeur d'eau sur du charbon alcalinisé.

1913. — A. — BREVETS DE LA B. A. S. F.

- (78) B. A. S. F. — B. F. n° 47069 du 9 janvier 1913, addition au B. F. n° 431295 (deux additions allemandes demandées le 30 janvier 1912). — Composés azotés du molybdène obtenus au-dessous de 1000° à la pression atmosphérique. Réaction facilitée par la présence de Fe, Co, Ni.
- (79) B. A. S. F. — B. F. n° 438248 du 21 mai 1913 (D. R. P. demandé le 7 juin 1912 et addition demandée le 13 mai 1913). — Emploi d'aciers spéciaux pour la construction d'appareils devant résister à la pression et à l'hydrogène.
- (80) B. A. S. F. — B. F. n° 438951 du 7 juin 1913 (D. R. P. demandé le 6 août 1912). — Absorption de AzH^3 contenu dans le mélange gazeux par un liquide circulant dans le même sens que les gaz.
- (81) B. A. S. F. — B. F. n° 438950 du 7 juin 1913 (D. R. P. demandé le 12 août 1912). — Purification par distillation fractionnée de AzH^3 obtenu par catalyse et renfermant de l'azote et de l'hydrogène dissous.
- (82) B. A. S. F. — B. F. n° 456963 du 22 avril 1913 (D. R. P. demandé le 31 septembre 1912). — Four sous pression à double paroi avec circulation d'azote pour empêcher l'attaque par l'hydrogène de la paroi supportant la pression.
- (83) B. A. S. F. — B. F. n° 466303 du 5 décembre 1913 (D. R. P. du 26 février 1913). — Empêche le catalyseur de trop s'échauffer à l'aide de serpentins refroidis par une dérivation du mélange gazeux réactionnel froid.

B. — BREVETS AUTRES QUE CEUX DE LA B. A. S. F.

- (84) F.-H. LAVATI. — B. F. n° 453207 du 15 janvier 1913 (D. R. P. demandé le 15 janvier 1912). $Az + H$, ionisé par étincelle ou rayons X et passant sur un catalyseur : $Ti + Pt$ ou $Ti + Pd$.
- (85) FR. BAYER. — B. F. n° 460839 du 19 juillet 1913 (D. R. P. demandé le 5 août 1912). — Opérer en comprimant et en décomprimant successivement $Az + H$ sur des métaux pouvant se combiner aux deux gaz (ex. : sur du ferro-cérium).
- (86) MARGOLLES. — B. F. n° 463263 du 24 novembre 1913. — Production d'azoture de fer : $Az +$ gaz réducteur sur oxyde de fer.
- (87) 1914. DAFERT et MIKLAUS. — B. F. n° 474994 du 11 juillet 1914 (brevet autrichien demandé le 12 juillet 1913). — Procédé cyclique con-

sistant à faire passer l'hydrogène sur azoture de baryum, puis l'azote sur l'hydrure.

- (88) 1914. MATHIAS PIER. — E. P. n^{os} 213 et 214 du 3 janvier 1914. — Emploie comme catalyseur l'iridium ou le rhodium sur un support alcalin ou alcalino-terreux.
- (89) 1915. F.-W. DE JAHN, *General Chemical Co.* — U. S. A. P. n^{os} 1141947 et 1141948 du 8 juin 1915 et n^o 1143366 du 15 juin 1915 et n^o 1151537 du 25 août 1915. — Catalyseur contenant du sodium de l'azote et du nickel ou du cobalt.
- (90) 1915. A. CLASSEN. — U. S. A. P. n^o 1156875 du 8 octobre 1915. — Az + H soumis à l'action des étincelles ou de l'effluve en présence d'un catalyseur colloïdal sur support gélatineux.
1917. CEDERBERG BACKSTROM et KYHLBERGER. — E. P. n^o 113437 du 3 janvier 1917. — Catalyseur renfermant $\text{Hg} + \text{Hg Cl}^2$ à 350° sous 15^{atm}.

N. B. — Les abréviations adoptées dans cette bibliographie sont celles employées par la Revue *Chimie et Industrie*.

Dans le texte, les numéros entre parenthèse renvoient aux numéros d'ordre de cette bibliographie.

Vu et approuvé :

Paris, le 16 juin 1920.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
F. HOUSSAY.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 16 juin 1920.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
PAUL APPELL.



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
INTRODUCTION.....	I
CHAPITRE I. — <i>Étude théorique de la réaction</i>	3
1. Étude statique.....	4
2. Étude dynamique.....	10
CHAPITRE II. — <i>Dispositifs employés</i>	13
1. Essais à la pression atmosphérique.....	15
2. Essais sous pression.....	17
CHAPITRE III. — <i>Essais avec des associations de catalyseurs</i>	21
1. Essais avec diverses associations.....	21
a. Tungstène et molybdène seuls.....	21
b. Associations deux par deux.....	22
c. Associations trois par trois et quatre par quatre.....	24
2. Essais avec divers échantillons de Mo + Ni.....	28
3. Influence d'adjonction d'impuretés.....	32
4. Essais sous pression.....	36
CHAPITRE IV. — <i>Essais avec le fer de l'oxyde fondu</i>	38
1. Essais à la pression atmosphérique.....	40
a. Avec divers échantillons et divers adjuvants.....	40
b. Influence de l'humidité.....	47
2. Essais sous pression.....	49
a. Avec des teneurs variables en alumine.....	49
b. Détermination de la température et vitesse optima.....	51
c. Essais de longue durée.....	53
3. Examen métallographique.....	54
4. Essais avec d'autres métaux.....	57
CONCLUSIONS.....	60
BIBLIOGRAPHIE.....	62
a. Articles.....	62
b. Mémoires.....	62
c. Brevets.....	65

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

L'électrolyse des solutions.

Vu et approuvé :

Paris, le 16 juin 1920.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

F. HOUSSAY.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 16 juin 1920.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

PAUL APPELL.

62863 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS et C^{ie}
Quai des Grands-Augustins, 55.

MLY 551